Asymmetrische Synthesen mit chiralen Nickel-Phosphan-Komplexen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

JAN GAJOWSKI

aus Beuthen O/S

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0028

Asymmetrische Synthesen
mit chiralen Nickel-Phosphan-Komplexen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
JAN GAJOWSKI
aus Beuthen O/S

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1981

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Günther Wilke.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. G. Wilke, meinem verehrten akademischen Lehrer, danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, vielfältige Anregungen und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, ^{31}P-NMR-, IR- und MS-Spektren sowie für die Durchführung der GC-Analysen, der HPLC- und PGC-Trennungen danke ich den Herren Prof. Dr. E.G. Hoffmann, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel, Dr. D. Henneberg, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.

Herrn Dr. C. Krüger und seinen Mitarbeitern sei für die Durchführung der RF-, Atomabsorptions- sowie für die Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Allgemeiner Teil		
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Synthese und Charakterisierung des Dicyclohexylphosphinodiethylaluminamethans (12)	7
III.	Synthese und Charakterisierung des η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphannickeltrifluormethansulfonats (16)	11
IV.	Katalytische asymmetrische Cyclisierungsreaktionen	17
1.	Wirkungsweise der katalytische aktiven Nickel-Phosphan-Komplexe	17
2.	Katalytische Synthese von optisch aktivem cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)	21
2.1.	Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)-39	23
2.2.	Synthese von 39 unter dem Einfluß verschiedener chiraler Phosphane	28
2.3.	Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Reaktionstemperatur bei der Synthese von 39	32
2.4.	Variation des Anions bei der Synthese von optisch aktivem 39	
2.5.	Abhängigkeit der optischen Induktion vom verwendeten Lösungsmittel bei der Synthese von 39	41
3.	Katalytische Synthese von optisch aktivem cis-7-Methylidenbicyclo[4.3.0]nonan (54)	44
3.1.	Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)-54	46
4.	Katalytische Synthese von optisch aktivem 1-Methyl-2-methylidencyclopentan (70)	49

Seite

4.1. Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)-70 51

5. Katalytische asymmetrische Reaktion von meso-3,4-Dimethylhexadien-(1,5) (76) 53

5.1. Bestimmung der optischen Ausbeute und der absoluten Konfiguration von (-)-cis-2,3-Dimethyl-1-methylidencyclopentan (-)-(79) 55

6. Katalytische asymmetrische Ringabschnürung von Cyclooctadien-(1,5) (88) 57

6.1. Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)-cis-Bicyclo-[3.3.0]octen-(2) (19) 58

V. Versuch zur Deutung der asymmetrischen Induktion anhand eines Modells des verwendeten optisch aktiven Nickel-Phosphan-Katalysators 64

VI. Zusammenfassung 72

Experimenteller Teil

I. Allgemeine Methoden 79

1. Verwendete Meßgeräte 79

II. Chromatographische Methoden 82

III. Synthese der Ausgangsverbindungen und Schlüsselbausteine 85

1. Ausgangsverbindungen und deren Darstellung 85

2. (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan 86

3. Dicyclohexylphosphino-diethylalumina-methan (12) 89

4. (2R,3R)-(+)-2,3-Butandiol (43) 90

		Seite
5.	(+)-trans-Dichloro(η^2-ethylen)-[(S)-(+)-phenylethylamin]platin(II) (92)	94
6.	η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-bis[(1R,3R,4S)-menthyl]-methylphosphannickeltrifluormethansulfonat (16)	95
IV.	Katalytische Reaktionen von cis-1,2-Divinylcyclobutan (35)	97
1.	Variation der chiralen Phosphanliganden	97
2.	Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von cis-(-)-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (-)-(39)	106
a.	cis-(-)-Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (42)	106
b.	Spiro{(4R',5R')-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2,2'-cis-bicyclo[3.2.0]heptan} (44), (45)	107
3.	Variation der Reaktionstemperatur	109
4.	Variation des Anions	115
5.	Variation des Lösungsmittels	117
6.	Variation des steuernden Phosphans und des Anions	121
V.	Katalytische Reaktionen von cis-1,2-Divinylcyclohexan (48)	122
1.	Synthese von optisch aktivem cis-7-Methylidenbicyclo[4.3.0]nonan (54)	122
2.	cis-Bicyclo[4.3.0]nonan-7-on (55)	125
3.	trans-Bicyclo[4.3.0]nonan-7-on (56)	126
4.	Spiro{1,3-dithiolan-2,2'-trans-bicyclo[4.3.0]-heptan-7-on} (57)	127
5.	trans-Bicyclo[4.3.0]nonan (58)	127
VI.	Katalytische Umsetzung von Heptadien-(1,6) (63)	128
1.	Synthese von optisch aktivem 1-Methyl-2-methylidencyclopentan (70)	128
2.	2-Methylcyclopentan-1-on (71)	130

Seite

VII. Katalytische Umsetzung von meso-3,4-Dimethyl-hexadien-(1,5) (76) 131

1. Synthese von optisch aktivem cis-1,2-Dimethyl-3-methylidencyclopentan (79) 131

2. cis-2,3-Dimethylcyclopentan-1-on (80) 132

3. trans-2,3-Dimethylcyclopentan-1-on (81) 133

VIII. Katalytische Umsetzung von Cyclooctadien-(1,5) (88) 134

1. Synthese von optisch aktivem cis-Bicyclo[3.3.0]-octen-(2) (19) 134

2. trans-Dichloro{η^2-bicyclo[3.3.0]octen-(2)}-[(S)-(+)-phenylethylamin]platin(II) (94), (95) 135

3. a-Chloro-b-{η^2-bicyclo[3.3.0]octen-(2)}-c,d[(R)-(-)-N,N-dimethyl-phenylglycinato-O,N]platin(II) (96), (97) 137

Literaturverzeichnis 138

Abkürzungen

a	Katalysatoraktivität
COD	cis,cis-Cyclooctadien-(1,5)
DEZB	1E,2Z-1,2-Diethylidencyclobutan
DVCB	cis-1,2-Divinylcyclobutan
DMMP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan
DMEP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]ethylphosphan
DMIP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]isopropylphosphan
DMTBP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]tert.-butylphosphan
DMNPP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]neopentylphosphan
DMBP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]benzylphosphan
DMPP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]phenylphosphan
DMNP	(-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]-1-naphthylphosphan
EVCB	2-Ethyliden-1-vinylcyclobutan
Glc	Glucosyl
L	Phosphan als Ligand
Me	Mesyl
MMTBP	(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl-tert.-butylphosphan
$Ni(COD)_2$	Bis[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0)
PFBSS	Perfluorbutansulfonsäure
PFOSS	Perfluoroctansulfonsäure
TCE	Tetracyanethylen
TFMSS	Trifluormethansulfonsäure
TPMP	Triphenylmethylenphosphoran
Ts	Tosyl
UZ	Umsatzzahl
X	Anion

Allgemeiner Teil

I. Einleitung und Problemstellung

Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen spielen in der Natur eine große Rolle. Als Bausteine der Proteine und Kohlenhydrate kommt ihnen beim Aufbau der Materie des Tier- und Pflanzenreiches entscheidende Bedeutung zu. Neben diesen beiden wichtigen Verbindungsklassen benötigt die Natur eine Vielfalt chiraler Substanzen zur Bewältigung ihrer Aufgaben[1]. Auch in der präparativen Chemie stellt sich immer wieder das Problem, Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen stereochemisch einheitlich herzustellen, sei es um Naturstoffe zu synthetisieren[2], den stereochemischen Ablauf von Reaktionen aufzuklären[3] oder chiroptische Spektroskopie zu betreiben[4].

Zur Darstellung spezieller, optisch aktiver Verbindungen stehen der Natur und dem Chemiker eine Reihe von Methoden zur Verfügung[5]. So können im "natural pool" bereits vorhandene optisch aktive Substanzen gezielt in die erforderlichen Verbindungen umgebaut werden, oder die Asymmetriezentren werden aus prochiralen Vorstufen neu aufgebaut[6]. Für diese interessante Neubildung von Asymmetriezentren gibt es wiederum verschiedene Wege[2]. Eine Möglichkeit besteht darin, die asymmetrischen Strukturen unter achiralen Bedingungen herzustellen. Dabei entstehen immer racemische Gemische, die durch anschließende Racematspaltung getrennt werden müssen[7].

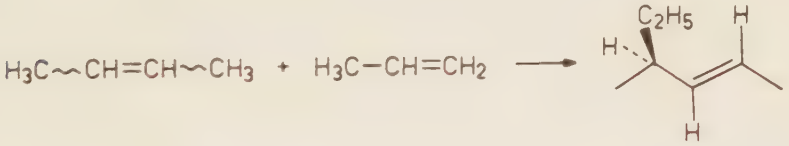
Die Racematspaltung wird vermeidbar, wenn man die Bildung eines neuen Asymmetriezentrums mit einer bereits vorhandenen chiralen Information steuert[2]. Bei stöchiometrischen Reaktionen muß die steuernde Chiralität in äquivalenter Menge eingesetzt werden. Ein wesentlich eleganteres Verfahren ist die homogene asymmetrische Katalyse[8]. Die Möglichkeit, die steuernde chirale Information im Katalysator unterzubringen, ist besonders vorteilhaft, weil damit ein Multiplikationseffekt erreicht wird; die chirale Information wird von einer geringen Menge Katalysator auf eine große Menge Produkt übertragen[9].

Die grundlegenden Erkenntnisse der im Mülheimer Institut realisierten Katalysen gehen auf G. Wilke zurück, der mit der Synthese des Cyclododecatrien-(1,5,9) aus Butadien-(1,3) systematische Untersuchungen über die katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere der des Nickels, eingeleitet hat[10].

Hochwirksame homogene Katalysatorsysteme für die Dimerisierung, Codimerisierung, Cyclisierung, Isomerisierung und Polymerisation von Olefinen ergeben sich, wenn η^3-Allylnickelhalogenide durch Lewis-Säuren wie Aluminiumhalogenide oder Alkylaluminiumhalogenide aktiviert werden[11]. Wichtige Impulse für die Untersuchung derartiger Katalysatoren gab die Beobachtung, daß die Propylendimerisation durch eine Kombination des Grundkatalysators mit Phosphanen in verschiedene Richtungen gelenkt werden kann[12-15].

Der Befund, daß der Reaktionsablauf an solchen Nickelkatalysatoren außerordentlich stark selbst von kleinsten Strukturveränderungen

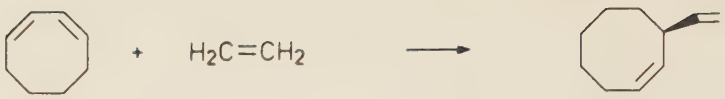
im jeweils verwendeten Phosphan abhängig ist[16], führte zu der Überlegung, durch Einsatz chiraler Phosphane als Liganden Katalysatoren für die asymmetrische Synthese zu gewinnen. Da die Darstellung von Horner-Phosphanen im allgemeinen recht aufwendig ist, wurden Phosphane mit optisch aktiven Resten ausgehend von leicht zugänglichen Naturstoffen synthetisiert und erstmals für katalytische asymmetrische Synthesen eingesetzt[17]. So konnte bei der katalytischen Codimerisation von Buten-(2) und Propen mit einem Katalysator aus η^3-Allylnickelchlorid, (-)-Tris(trans-myrtanyl)phosphan und Aluminiumbromid in geringen Mengen (S)-(-)-trans-4-Methylhexen-(2) (1) mit einer optischen Ausbeute von ca. 3 % erhalten werden.



1

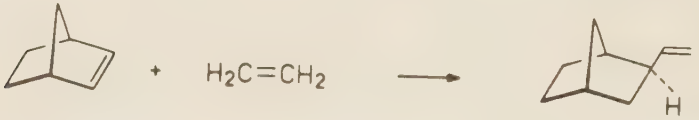
Fortschritte ergaben sich in der Folgezeit sowohl durch Variation der optisch aktiven Phosphan-Liganden im Katalysator als auch durch Variation der prochiralen Substrate und der Reaktionsbedingungen.

So erhielten B. Henc und B. Meister bei der Codimerisation von Cyclooctadien-(1,3) (2) und Ethylen zu (3S)-(-)-3-Vinylcycloocten (3) mit einem Katalysator aus η^3-Allylnickelchlorid, (-)-Bis-[(1R,3R,4S)-menthyl]isopropylphosphan und Ethylaluminiumdichlorid optische Ausbeuten von ca. 70 %[18,19], während A. Lösler bei der



2 3

Codimerisierung von Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (4) und Ethylen mit einem Kontakt aus η^3-Allylnickelchlorid, (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan und Ethylaluminiumsesquichlorid bei einer Reaktionstemperatur von -97°C zu optisch aktivem (1S,2S,4R)-(-)-2-Vinylbicyclo[2.2.1]heptan (5) auf 80 % optische Ausbeute kam[20)+].



4 5

Nachdem einige Jahre lang für katalytische asymmetrische Reaktionen die auf η^3-Allylnickelhalogenid-Basis generierten Komplexe eingesetzt wurden, gelang es 1975 B. Bogdanović und Mitarbeitern, mit der Substitution der Halogen-Anionen in η^3-Allylnickelhalogeniden durch Anionen starker Säuren und der Reaktion nullwertiger Nickelolefin-Komplexe mit starken Brönstedt-Säuren eine neuartige Gruppe von Ausgangsverbindungen für die Synthese chiraler Katalysatoren zu kreieren[21)].

+) Bei einer späteren Nacharbeitung ließen sich die Versuche nur bis -70°C Reaktionstemperatur und einer optischen Ausbeute von 65 % reproduzieren (Privatmitteilung G. Wilke und A. Mollbach).

Die leichte Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien, vor allem aber die Tatsache, daß aktivierende Lewis-Säuren entbehrlich geworden sind, begünstigen ihre breitere Anwendung in der asymmetrischen Katalyse auch in Gegenwart von Verbindungen mit Donor-Charakter.

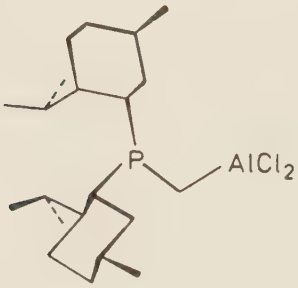
N. Hoffman gelang es so, mit einem derartigen, aus Bis[cycloctadien-(1,5)]nickel(O), Trifluormethansulfonsäure und (R)-(-)-[(1R,3R,4S)menthyl]methyl-tert.-butylphosphan gebildeten Katalysator den Divinylether (6) zu (-)-3-Methyl-4-methylidenoxolan (7) mit einer optischen Ausbeute von 13 % und einer hohen Produktselektivität zu cyclisieren[22].

6 7

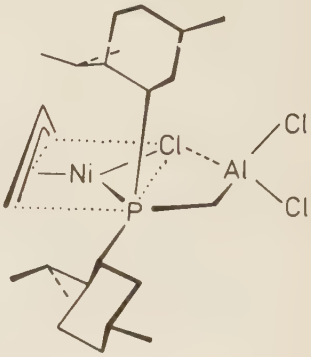
Die bisherigen Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß die asymmetrischen Induktionen ganz entschieden von vielen Faktoren abhängen, so z.B. der Einschränkung der konformativen Vielfalt durch Verwendung möglichst starrer Liganden, deren Komplexe möglichst geringe Beweglichkeit haben. Diese Voraussetzung erfüllen in idealer Weise chelatisierende Liganden, wie beispielsweise Diphosphane, die bei asymmetrischen Hydrierungen bezüglich der Induktion zu sehr guten Resultaten führen[23].

Als Liganden für Nickelkatalysatoren jedoch sind solche Phosphane wegen der niedrigen Koordinationszahl des Nickelatoms nicht geeignet. Eine alternative Möglichkeit böte sich in der Kombination

von η^3-Allylnickelhalogeniden mit bifunktionellen Liganden wie dem Bis[(1R,3R,4S)menthyl]phosphino-dichloralumina-methan (8) zu einem Addukt des Typs 9 an.



8



9

Dieser Ligand verfügt über einen donativen und einen akzeptiven Substituenten, die spezifisch mit dem Nickel- bzw. Chloratom unter Ausbildung eines in der Beweglichkeit eingeschränkten fünfgliedrigen Ringes wechselwirken könnten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war somit, Synthesemöglichkeiten und die Verwendbarkeit einer Verbindung des Alumina-Phosphan-Typs für katalytische Reaktionen zu untersuchen. Darüber hinaus sollten geeignete Diene mittels optisch aktiver Katalysatoren zu chiralen Produkten cyclisiert werden, um so zum weiteren Verständnis der asymmetrischen Katalyse beizutragen.

Daraus ergab sich folgendes Programm:

1) Das Dicyclohexylphosphino-dichloralumina-methan (12) sollte als Modellsubstanz für 8 durch chemische Synthese erstmals

zugänglich gemacht und in Verbindung mit η^3-Allylnickelchlorid auf seine katalytische Aktivität geprüft werden.

2) Da sich der von N. Hoffman[22] verwendete Katalysator aus Bis-[cyclooctadien-(1,5)]nickel(0), Trifluormethansulfonsäure und Phosphan in orientierenden Versuchen als sehr selektiv erwiesen hatte, sollte er isoliert und eindeutig charakterisiert werden.

3) Eine Auswahl geeigneter Diene sollte unter der Einwirkung chiraler Nickelkatalysatoren zu optisch aktiven Produkten cyclisiert werden. Da Drehwerte und absolute Konfiguration der synthetisierten Verbindungen nicht bekannt waren, mußten sie mit Hilfe üblicher Methoden[4,7] ermittelt werden.

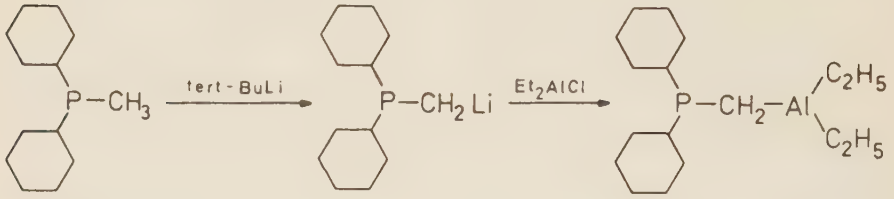
4) An einem repräsentativen Substrat war dann zu prüfen, welchen Einfluß die Variation der steuernden Phosphane, der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels und des gesamten Katalysatorsystems auf die optische Induktion hat.

5) Ferner sollten mögliche Zusammenhänge zwischen der Konfiguration der induzierenden Nickel-Phosphan-Komplexe und der Katalyseprodukte hergestellt werden, um Aussagen über die Wirkungsweise der chiralen Katalysatoren machen zu können.

II. Synthese und Charakterisierung des Dicyclohexylphosphino-diethyl-aluminamethans (12)

Zur Synthese des Phosphinoaluminamethans 12 stehen bewährte Reaktionen der metallorganischen Chemie zur Verfügung, mit deren Hilfe

die Darstellung der gesuchten Verbindung ohne allzu große Schwierigkeiten gelang[24,25].



10 11 12

Schema 1: Synthese des Phosphinoaluminamethans (12)

Ausgehend vom Dicyclohexylmethylphosphan (10) wird durch Metallierung mit tert.-Butyllithium in Pentan ausschließlich Lithiumdicyclohexylphosphinomethanid (11) als weißes, an der Luft leicht entzündliches Pulver erhalten.

Diese Verbindung ist gut löslich in Tetrahydrofuran, durch das sie jedoch sehr rasch unter Rückbildung des Ausgangsphosphans solvolysiert wird. In weniger polaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Benzol ist sie erwartungsgemäß völlig unlöslich.

Das ^{31}P-NMR-Signal erscheint bei δ_{THF} = 12,5 ppm und liegt somit wie bei allen bisher bekannten Lithiumsalzen von Alkylphosphanen[23,24] bei niedrigerem Feld als das des Ausgangsphosphans, welches als Singulett bei δ_{THF} = -19,7 ppm absorbiert. Im ^{1}H-NMR-Spektrum wird wie für das nicht metallierte Phosphan eine sehr kleine H-C-P-Kopplung von 9,1 Hz gefunden und eine für Lithiumalkyle typische Hochfeldverschiebung.

Das Infrarotspektrum weist außer der Bande bei 750 cm^{-1} für die P-C^--Valenzschwingung eine starke Absorption der Li-C-Valenzschwingung bei 505 cm^{-1} auf.

Die Werte einer Elementaranalyse von 11 entsprechen der oben angegebenen formelmäßigen Zusammensetzung.

Im nächsten Reaktionsschritt wird das Lithiumsalz 11 in etherischer Suspension mit einem Äquivalent Diethylaluminiumchlorid zum Rückfluß erhitzt. Dabei bildet sich außerordentlich langsam, aber mit quantitativer Ausbeute das Phosphinoaluminamethan 12, das nach Extraktion mit Ether in Form schwerlöslicher farbloser, bei 161°C schmelzender Plättchen auskristallisiert.

Die Kernresonanzspektren von 12 sind wenig informativ: Sie zeigen aufgrund des Vorliegens einer Vielfalt von Assoziaten komplexe Multipletts, deren Zuordnung auch durch Entkopplungsexperimente nicht getroffen werden kann.

Wesentlich aussagefähiger als die NMR-Spektren sind das Massenspektrum und die Röntgenstrukturanalyse.

Das Massenspektrum zeigt einen Molekülpeak sehr geringer Intensität entsprechend der Bruttozusammensetzung $C_{17}H_{34}PAl$ bei m/e = 296. Charakteristisch ist der Basispeak bei m/e = 563, der durch ein Ion der formelmäßigen Zusammensetzung $C_{32}H_{63}Al_2P_2$ verursacht wird. Er entspricht der um eine C_2H_5-Einheit verminderten doppelten Molekülmasse und ist somit ein Indiz für den dimeren Aufbau der analysierten Verbindung. Das Fragmentierungsverhalten des Dicyclohexylphosphangerüstes bleibt erhalten[26]. Eine Elementaranalyse bestätigt die oben angegebene Zusammensetzung.

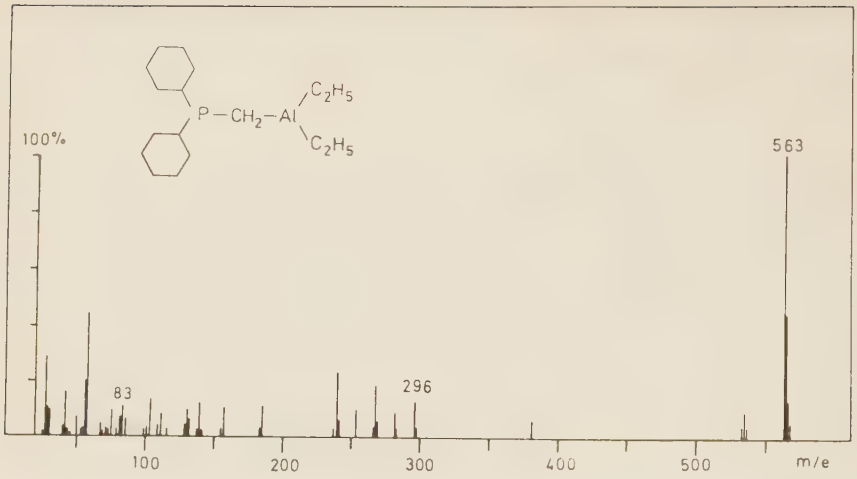


Abb. 1: Massenspektrum des Dicyclohexylphosphinodiethylalumina-methans (12)

Der genaue molekulare Aufbau von Verbindung 12 ist aus der Röntgenstrukturanalyse[27] ersichtlich. Nach ihr liegt 12 dimer vor unter Ausbildung einer cyclischen Struktur mit zwei intermolekularen koordinativen Phosphor-Aluminium-Bindungen. Diese Struktur steht im Einklang mit der Beobachtung, daß ein Austausch der Ethylgruppen gegen Chlor mit überschüssigem Ethylaluminiumdichlorid oder Aluminiumtrichlorid nicht durchführbar ist. Zur Ausbildung der Brücken mit dem Reagenz, über die ein Austausch ablaufen kann, müßte die Phosphor-Aluminium-Bindung gelöst werden. Offensichtlich sind aber die Lewis-Acidität des Aluminiumrestes und die Basizität des Phosphanteils so hoch und der Sechsring so stabil, daß es zu keiner Dissoziation mehr kommt.

Das Syntheseziel wurde erreicht, weitere Versuche mit 12 stehen jedoch noch aus.

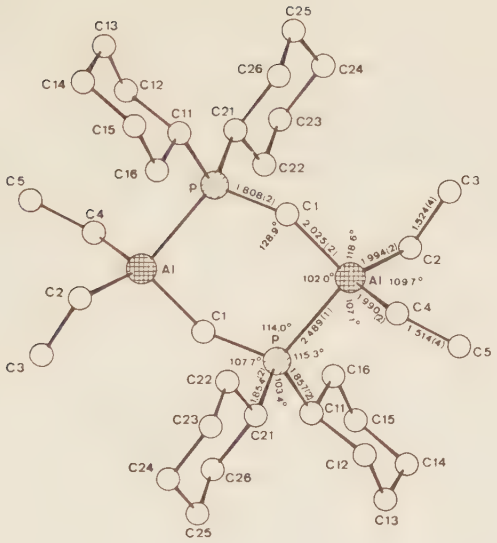
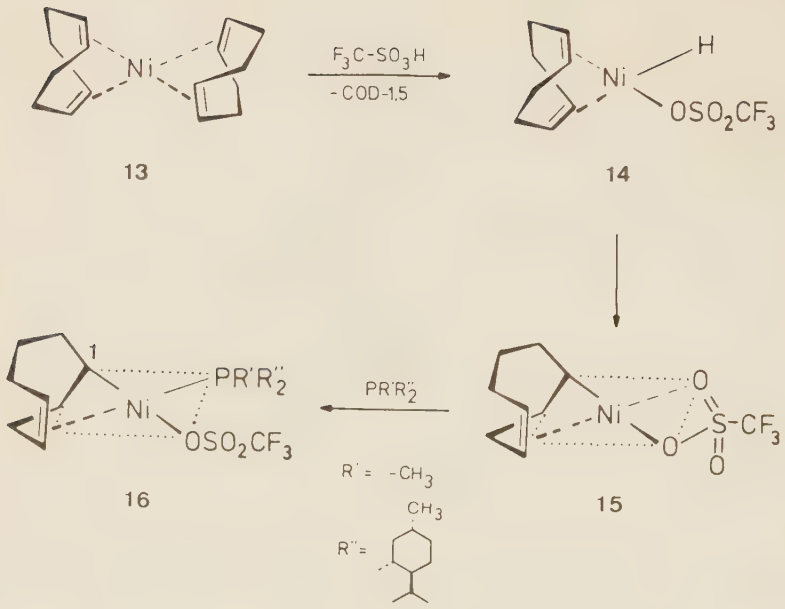


Abb. 2: Röntgenographisch ermittelte Struktur des Dicyclohexylphosphinodiethylaluminamethans (12)

III. Synthese und Charakterisierung des η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphannickeltrifluormethansulfonats (16)

Die gebräuchlichsten Verfahren zur Darstellung von η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickel-Komplexen sind die Umsetzung des Bis[(cycloctadien-(1,5)]nickel(O) (13) mit Brönstedt-Säuren und Anionenaustauschreaktionen[28,29]. Die erste Methode zeichnet sich durch relativ milde Reaktionsbedingungen aus und wird daher zur Synthese des Komplexes 16 angewandt.



Schema 2: Synthese des η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickel-Komplexes (16)

Tropft man in eine Suspension des $(COD)_2Ni$ (13) in Ether eine äquimolare Menge Trifluormethansulfonsäure bei -78°C zu, so wird vermutlich durch oxidative Addition unter gleichzeitiger Verdrängung einer Formeleinheit COD-(1,5), das sofort weiter isomerisiert, der nicht isolierbare Hydrido-Komplex 14 [30,31] gebildet. In der anschließenden Folgereaktion lagert sich dieser unter intramolekularer Übertragung des hydridischen Wasserstoffs auf das komplexierte Dien und synchroner Ausbildung einer

kovalenten Bindung zum Nickelatom in das rotbraune, feinkristalline η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickeltrifluormethansulfonat (15) um.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 15 ist dem des analogen η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickelacetylacetonat[28] sehr ähnlich.

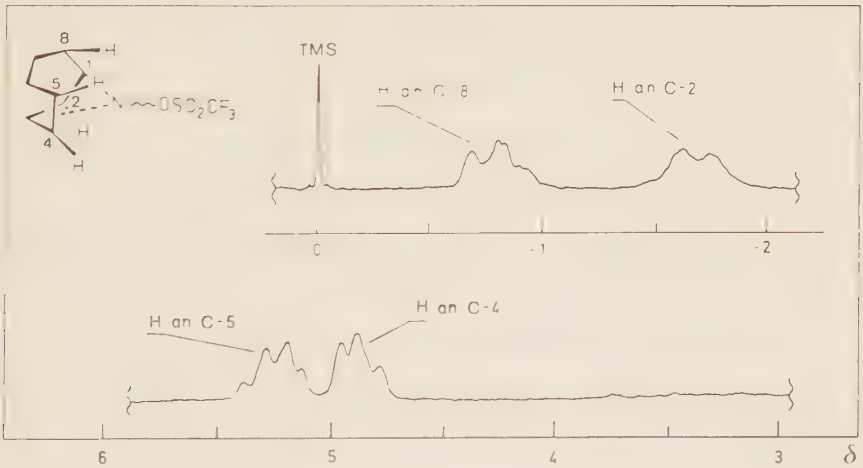


Abb. 3: ^{1}H-NMR-Spektrum des η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickeltrifluormethansulfonats (15)

Die beiden olefinischen Protonen an C-4 und C-5 absorbieren als Multipletts bei δ = 4,85 bzw. δ = 5,22 ppm und sind somit nur wenig gegenüber dem Signal der gleichen Protonen im freien COD hochfeldverschoben, welche bei δ = 5,48 ppm auftreten[32]. Die beiden Wasserstoffe an C-2 und C-8 verursachen zwei breite Multipletts bei δ = -1,71 sowie δ = -0,81 ppm. Sie treten somit bei ungewöhnlich hohen Feldstärken auf. Die starke Abschirmung der

beiden in unmittelbarer Nachbarschaft zum Ni-Atom stehenden Protonen an C-2 und C-8 wird auf eine unmittelbare Wechselwirkung der betreffenden Wasserstoffe mit dem d_{z^2}-Orbital des Metalls zurückgeführt[28]. Derartig starke Abschirmung beobachtet man bei an Metalle gebundenen H-Atomen und an Metall-CH_2-Gruppen[33]. Die übrigen Protonen treten bei δ = 1,25-2,46 ppm als Multiplett in Resonanz. Ihre eindeutige Zuordnung wird durch überlagerte Lösungsmittelsignale erschwert.

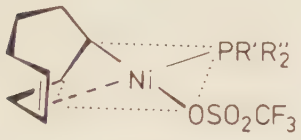
Im IR-Spektrum ist das Auftreten einer starken Bande bei 1030 cm^{-1} für die S=O-Valenzschwingung charakteristisch.

Das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht von 302 ist im Rahmen des methodischen Fehlers mit einem Wert konsistent, wie er für eine Substanz der Bruttozusammensetzung $C_9H_{13}O_3F_3NiS$ (317) erwartet wird und gibt einen Hinweis auf das monomere Vorliegen von 15. Die Elementaranalyse spricht ebenfalls für diese formelmäßige Zusammensetzung.

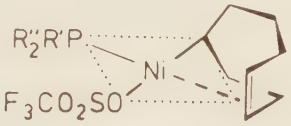
Wird der Nickelkomplex 15 bei 0°C in Ether im stöchiometrischen Verhältnis mit (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan umgesetzt, so ist in 77 %-iger Ausbeute ein 1:1-Addukt erhältlich. Nach Umkristallisation aus Ether liegt es in Form verwachsener gelber Rhomben vor, die sich ab 126°C zersetzen, ohne zu schmelzen. Das Ergebnis der Elementaranalyse und der spektroskopischen Untersuchungen spricht für eine Verbindung gemäß Formel 16.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum lassen sich bei Raumtemperatur vier Signale unterschiedlicher Intensität im Bereich von δ = 9,0-11,2 ppm erkennen. Sie werden von Diastereomeren 16a, 16b, 16c und 16d

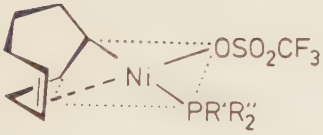
hervorgerufen, die sich vermutlich in der Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom C-1 und am Nickelatom unterscheiden.



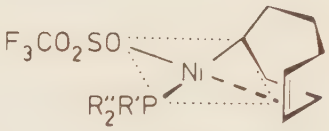
16a



16b



16c

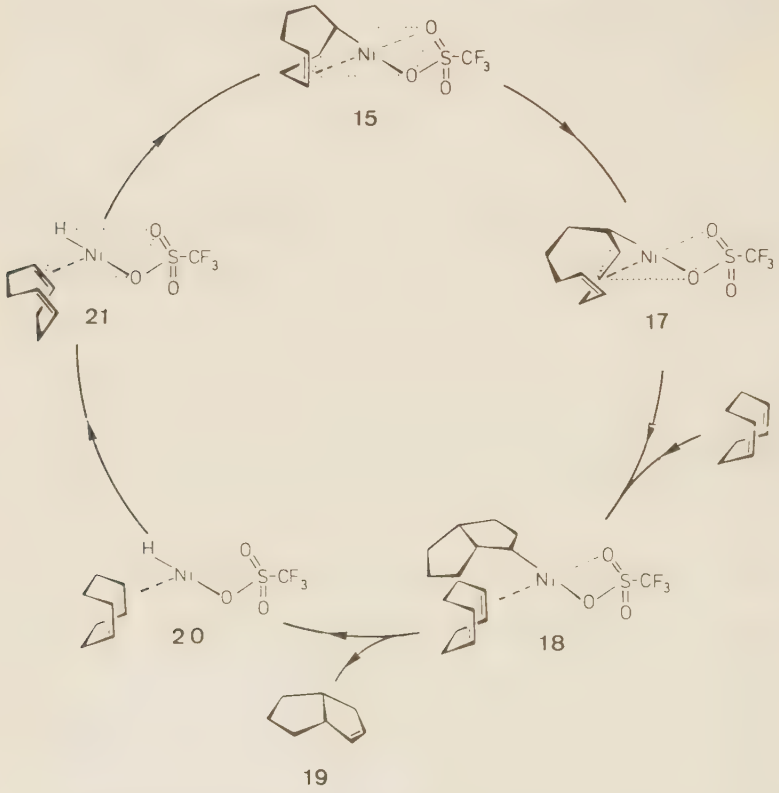


16d

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches ist dem von Verbindung 15 sehr ähnlich. Charakteristisch sind wiederum die Absorptionslagen der Protonen an C-8 und C-2 bei δ = -2,52 und δ = -4,06 ppm einerseits sowie der olefinischen Protonen an C-5 und C-4 bei δ = 4,90 und δ = 4,31 ppm andererseits. Sie absorbieren als breite Multipletts und sind aufgrund des abschirmenden Phosphaneinflusses deutlich nach hohem Feld verschoben. Die restlichen Protonen geben Anlaß zu mehreren ineinander verschachtelten Multipletts bei δ = 2,75-0,25, deren Zuordnung nach Isolierung des zu 63 % vorkommenden Diastereomeren nochmals versucht werden soll.

Das IR-Spektrum mit einer für die S=O-Valenzschwingung charakteristischen starken Bande bei 1015 cm^{-1} und das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht von 620 stehen im Einklang mit der in Formel 16 dargestellten Verbindung.

Wie bereits erwähnt, wird das bei der Synthese von 15 verdrängte COD nicht als solches isoliert, sondern als das isomere cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (19). Dieser Befund ist konform mit analogen Ergebnissen bei anderen Cyclooctenylnickelverbindungen[34].



Schema 3: Synthesecyclus für cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (19)

Offenbar nimmt 15 unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine Konformation 17 ein, in der die Ni-C-Bindung sowie die Doppelbindung des σ-Enylrestes syn-planar angeordnet sind. Unter dem

Einfluß des freien 1,5-COD lagert sich dann aus dieser Anordnung der σ-Cyclooctenylrest unter Ringabschnürung und Komplexierung einer Molekel COD zum Perhydropentalenyl-Komplex 18 um, der sich wiederum nach einer anschließenden ß-H-Eliminierung zu 19 und 20 stabilisiert. Im weiteren Verlauf wird das in 20 komplex gebundene COD nach Durchlaufen der Konformation 21 unter Rückbildung der Ausgangsverbindung 15 syn-addiert. Dieser Reaktionsablauf entspricht einer stöchiometrischen Reaktion.

Führt man die Synthese von 15 in einer Lösung mit überschüssigem COD durch, so wird auch dieses zu 19 cyclisiert. Dieser Prozeß führt so lange zur katalytischen Isomerisierung von COD, bis die aktive Katalysatorspezies 20 in einen katalytisch unwirksamen Komplex übergegangen ist.

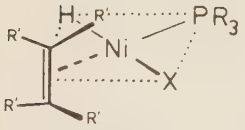
IV. Katalytische asymmetrische Cyclisierungsreaktionen

1. Wirkungsweise der katalytisch aktiven Nickel-Phosphan-Komplexe

Eine wesentliche Voraussetzung zur katalytischen Bindungsknüpfung besteht in der Aktivierung der zu verknüpfenden Partner und in der Fähigkeit der gegenseitigen Absättigung der aktivierten Spezies.

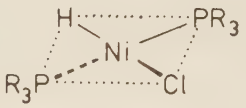
Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten katalytischen Reaktionen geschieht dies durch intramolekulare Donator- und Akzeptorwechselwirkungen der verwendeten Diene mit dem Zentralatom eines Nickelhydrid-Komplexes, der zu Beginn des katalytischen Prozesses aus einem η^3-Allylnickelhalogenid, einem Phosphan und

einer Lewis-Säure oder einem η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickelperfluoralkansulfonat und einem Phosphan gebildet wird[15,21]. Da koordinativ ungesättigt, reagiert er leicht mit anwesenden Olefinen und liefert dabei eine koordinativ gesättigte Spezies 22 [15].



22

R = Alkyl, Aryl
R' = H, Alkyl, Aryl
$X = EtAlCl_3^-, F_{2n+1}C_nSO_3^-$



23

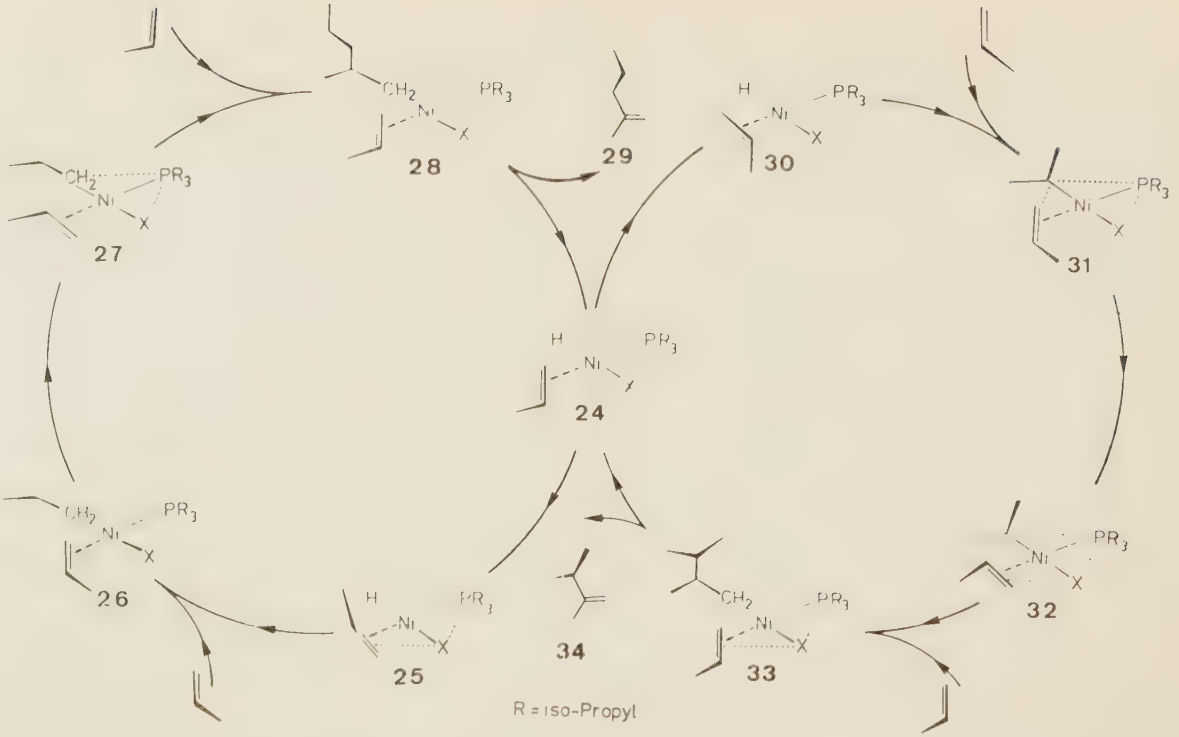
R = Cyclohexyl

In Analogie zum quadratisch planaren trans-Bis(tricyclohexylphosphan)-hydrido-nickelchlorid (23) [35] soll der hydridische Wasserstoff die zum Anion trans-ständige Koordinationsstelle besetzen, während das Olefin in trans-Stellung zum Phosphan koordiniert. Dem Prinzip der Katalyse entsprechend ist der Reaktionsablauf an das Ineinandergreifen einer Folge mobiler Gleichgewichte gebunden[36].

In der Hierarchie der bei der katalytischen C-C-Bindungsbildung durchlaufenen Reaktionsschritte sind die Aktivierung der Reaktionspartner durch Komplexierung mit dem Nickelatom, ihre stereoselektive Verknüpfung in der Koordinationssphäre des Zentralatoms und letztlich die Freisetzung des Reaktionsproduktes unter gleichzeitiger Regenerierung des additionsbereiten Katalysators die wesentlichsten.

Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte hängen entscheidend ab von der Struktur und der Konfiguration der Phosphane und des Substrats sowie vom Lösungsmittel und der Temperatur[36]. Die katalytische C-C-Verknüpfung bietet in einzigartiger Weise die Möglichkeit, durch Variation der Katalysatorliganden nicht nur die Geschwindigkeit der Umsetzung, sondern auch deren Stereochemie im Sinne einer stereoselektiven Synthese zu steuern. Diese Zusammenhänge seien am Beispiel der gut untersuchten Propendimerisation demonstriert, die mit einem Katalysator aus η^3-Allylnickelbromid, Aluminiumtribromid und Triisopropylphosphan als Hauptprodukte 67 % 2,3-Dimethylbuten-(1) (34) und 17 % 2-Methylpenten-(1) (29) ergibt[37] (s. Schema 4).

Im ersten Reaktionsschritt wird ein Propenmolekül an das Nickelatom des Ni-H-Systems unter Bildung des Komplexes 24 koordiniert. In diesem wird das Propen je nach Art des steuernden Phosphans über die Konformationen 25 bzw. 30, in denen das substituierte Ende des Olefins in Richtung des Hydrid-Ions oder des komplexen Anions weist, in die Ni-H-Bindung eingeschoben. Die anschließende Koordinierung eines weiteren Propenmoleküls erzeugt zuerst die Zwischenstufen 26 bzw. 31 und dann bevorzugt 27 bzw. 32. Diese reagieren unter dem Einfluß des Propenüberschusses unmittelbar weiter unter Insertion der Doppelbindung in die Ni-C-Bindung und liefern die instabilen Nickelalkyle 28 bzw. 33, die im nachfolgenden Reaktionsschritt in das Ausgangshydrid 24 und die Propendimeren 29 bzw. 34 dissoziieren. Die Dimeren und das Propen konkurrieren dann in einer Gleichgewichtsreaktion um die Koordinationsstelle am Nickelatom. Die Lage des Gleichgewichts wird



Schema 4: Synthesecyclen für die Bildung von Propendimeren: der linke Cyclus verdeutlicht die Nebenreaktion, deren katalytisches Produkt 28 ist; der rechte Cyclus erläutert entsprechend die Bildung von 34 als Hauptprodukt

sowohl durch elektronische als auch sterische Faktoren stark beeinflußt. Dominieren die sterischen Faktoren, wie offensichtlich bei 29 und 34 der Fall, so wird die Bildung des sterisch weniger anspruchsvollen Propen-Komplexes 24 begünstigt, von dem der katalytische Prozeß einen neuen Anfang nehmen kann.

2. Katalytische Synthese von optisch aktivem cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Seit den grundlegenden Arbeiten von K. Ziegler und H.G. Gellert[38] ist die katalytische Cyclisierung von 1,5- und 1,6-Dienen intensiv untersucht worden, so daß ihr Verlauf im Sinne einer durch Metallhydride induzierten intramolekularen C-C-Verknüpfungsreaktion als gesichert angesehen werden kann.

Wird cis-1,2-Divinylcyclobutan (35) in CH_2Cl_2 bei -10°C dem Einfluß eines Katalysators aus η^3-Allylnickelchlorid, (-)-Dimenthylmethylphosphan und Ethylaluminiumdichlorid im Verhältnis 1:1,1:1,2 unterworfen, so erhält man nach 10-stündiger Reaktionsdauer in einer schwach exothermen Reaktion neben den chiralen Isomerisierungsprodukten E- und Z-Ethyliden-1-vinylcyclobutan (40), (41) optisch aktives cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39) [+], welches nach Isolierung aus dem Reaktionsgemisch einen spezifischen Drehwert $[\alpha]_D^{23} = -76,8^\circ$ (unverdünnt) aufweist. Die Diastereomeren 40 und 41 fallen als Gemisch an, daß weder destillativ noch präparativ gaschromatographisch aufgetrennt werden kann.

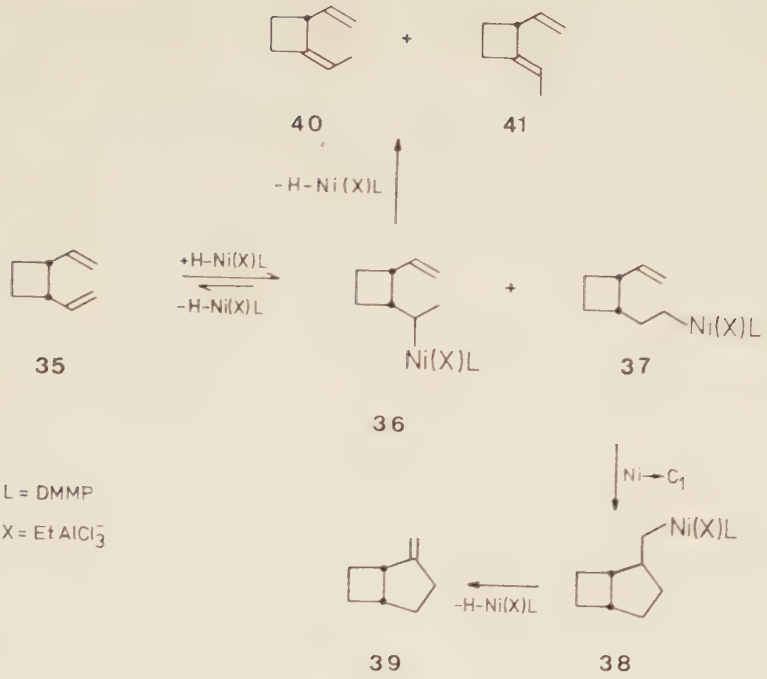
[+] Die Selektivität dieser Katalyse sowie die Ausbeuten der erhaltenen Reaktionsprodukte werden unter 2.2. diskutiert.

Aus den spektroskopischen Daten (MS, ^{13}C-NMR, IR) können die nachfolgend formulierten Strukturen abgeleitet werden.

Die katalytische Bildung der Reaktionsprodukte wird in Schema 5 veranschaulicht. Das Nickelatom der Ni-H-Bindung des Katalysators wird sowohl an das primäre als auch sekundäre C-Atom der vinylischen Doppelbindung von 35 syn-addiert und erzeugt so die nicht faßbaren Zwischenkomplexe 36 und 37, die mit der Ausgangsverbindung 35 im Gleichgewicht stehen. In einer Konsekutivreaktion eliminiert 36 das koordinativ ungesättigte H-Ni(X)L und ergibt dabei die beiden Bindungsisomeren 40 und 41.

37 dagegen schiebt die zweite olefinische Doppelbindung intramolekular in die Nickel-$C_{prim.}$-Bindung ein, wobei sich das Metall an das C-Atom 1 addiert[+]. Diese Ringschlußreaktion führt zu Nickelverbindung 38, aus der anschließend durch ß-H-Eliminierung der Bicyclus 39 gebildet wird.

[+] Zur Festlegung der Additionsrichtung wird hier und im Folgenden die in der Dissertation von Karmann[39] erstmals vorgeschlagene Nomenklatur Metall-an-C_1-Addition ($M \longrightarrow C_1$) und Metall-an-C_2-Addition ($M \longrightarrow C_2$) verwendet.



Schema 5: Katalytische Cyclisierung von cis-1,2-Divinylcyclobutan (35)

2.1. Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)- 39

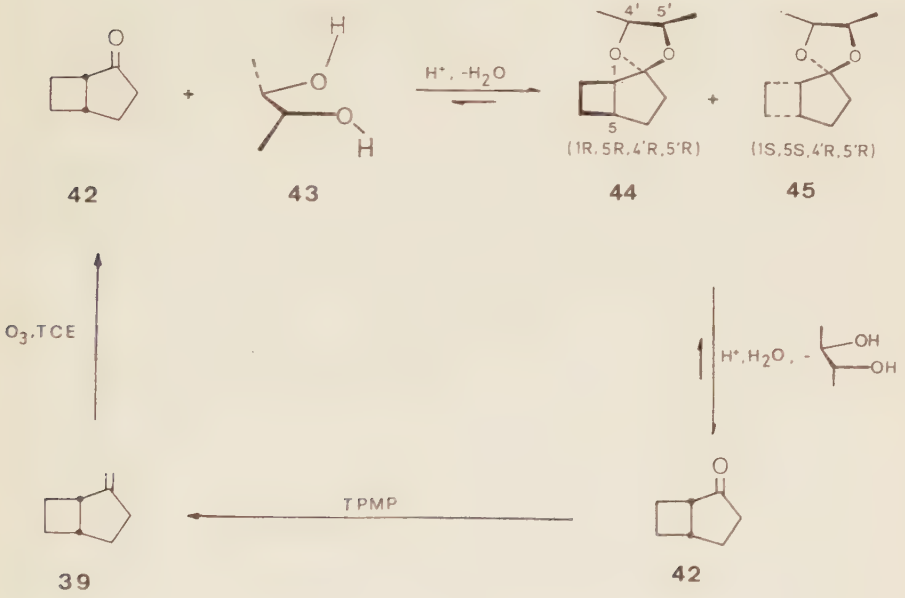
Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von teilracemischen Gemischen chiraler Verbindungen gibt es eine Vielzahl erprobter Methoden[4]. Die meisten von ihnen basieren auf einem Vergleich

der beobachteten spezifischen Drehwerte optisch aktiver Verbindungen mit denen reiner Enantiomerer. Neben diesen Methoden bietet sich eine Reihe anderer von der Drehwertmessung unabhängiger direkter Verfahren an. Nach ihnen wird das zu analysierende Enantiomerengemisch mit einem Überschuß eines zweiten optisch reinen Enantiomeren umgesetzt und das resultierende Diastereomerengemisch NMR-spektroskopisch untersucht oder chromatographisch (GC, HPLC) getrennt.

Zur Ermittlung der Enantiomerenreinheit von (-)-39 wird die gaschromatographische Variante gewählt. Zu diesem Zweck muß (-)-39 in geeignete Derivate übergeführt werden, wobei zu berücksichtigen ist, daß während der Umfunktionalisierung keine Änderung der optischen Reinheit durch asymmetrische Umwandlung auf kinetischer Basis oder Umlagerungsreaktionen erfolgt. Zur Bewältigung dieser Aufgabe wird ein von Rapoport[40] beschriebener Weg zur Trennung bicyclischer chiraler Ketone über Ketale der aktiven 2,3-Butandiole beschritten.

Der ozonolytische Abbau von (-)-39 in Essigester bei -78°C in Anwesenheit von Tetracyanethylen[41] als Reduktionsmittel führt in 70 %-iger Ausbeute zum linksdrehenden Keton 42 mit einer Drehung von $[\alpha]_D^{22} = -87,7^{\circ}$ (unverdünnt). Die anschließende Ketalisierung von (-)-42 mit zwei Äquivalenten (+)-(2R,3R)-Butandiol (43) und einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure unter Entfernung des entstandenen Wassers durch azeotrope Destillation mit Benzol führt mit 78 %-iger Ausbeute zu den diastereomeren Ketalen 44 und 45. Die gaschromatographische

Trennung des Gemisches an einer OS-138-Kapillarsäule ergibt ein Verhältnis der beiden Diastereomeren von 62,64 : 37,36, welches einer enantiomeren Reinheit von P = 25,3 % für (-)-42 und (-)-39 entspricht. Somit betragen die maximalen Drehungen $[\alpha]_D^{23} = \pm 303,6^{\circ}$ (unverdünnt) für 39 sowie $[\alpha]_D^{22} = \pm 346,6^{\circ}$ (unverdünnt) für 42.



Schema 6: Derivatisierungsreaktionen von (-)-39 und Rückführung der Derivate in die Ausgangsverbindung

Der Erhalt der optischen Reinheit von (-)-39 trotz der Derivatisierungsreaktionen wird durch den Abbau des Diastereomerengemisches aus 44 und 45 überprüft. Nach 20-stündigem Stehenlassen der ethanolischen Lösung der beiden Verbindungen 44 und 45 in

Gegenwart verdünnter Phosphorsäure und nachfolgenden Reinigungsoperationen erhält man 79 % (-)-42 mit $[\alpha]_D^{22} = -88,1^{\circ}$ (unverdünnt), welches durch mehrstündiges Erhitzen mit Triphenylmethylenphosphoran in etherischer Suspension mit 62 %-iger Ausbeute zu (-)-39 mit einer Drehung von $[\alpha]_D^{23} = -76,3^{\circ}$ (unverdünnt) führt. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Drehwerte von (-)-39 vor und nach den durchgeführten Reaktionen kann angenommen werden, daß die Synthese der beiden Derivate 44 und 45 ohne Verlust der optischen Reinheit verlaufen ist.

Da sich die CD-Spektroskopie vielfach bei stereochemischen Untersuchungen von optisch aktiven Cyclopentanonen als wertvoll erwiesen hat[42,43], wird eine CD-Analyse einer Hexanlösung von (-)-42 zur Ermittlung der Struktur durchgeführt.

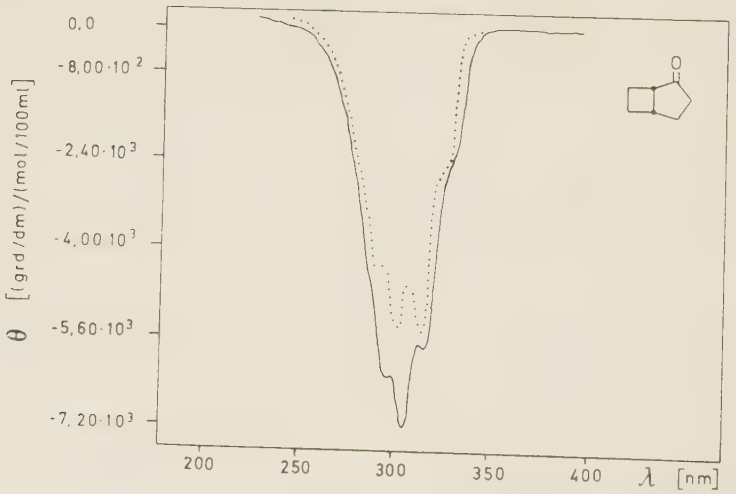


Abb. 4: CD-Spektrum des Ketons (-)-42 (ausgezogene Kurve) und des (-)-(2R,3R)-Dimethylcyclopentanons (81) (punktierte Kurve)

Das CD-Spektrum weist ein breites Bandensystem mit Vibrationsfeinstruktur bei Wellenlängen zwischen 238 und 342 nm auf, welches mit dem entsprechenden Teil des CD-Spektrums von (-)-(2R,3R)-Dimethylcyclopentanon (81) nahezu identisch ist. (-)-42 ergibt bei 305 nm einen negativen Cotton-Effekt, dessen Bande einer $n \longrightarrow \pi^*$-Anregung zukommt.

Die Strukturzuordnung von (-)-42 wird anhand der Oktantenregel[44] vorgenommen, die es erlaubt, aus dem Vorzeichen des Cotton-Effektes die Konformation und Konfiguration zahlreicher Verbindungen abzuleiten. Nimmt man an, (-)-42 habe die in Abbildung 5 wiedergegebene Konfiguration, so liegt der an den Fünfring anellierte Vierring im rechten oberen Quadranten. Da das Molekül keine weiteren Substituenten besitzt, müßte der Cotton-Effekt einer Verbindung 42 der angegebenen Konfiguration negativ sein. Da nun das (-)-Enantiomere von 42 tatsächlich einen negativen Cotton-Effekt zeigt, ist die Annahme, ihm komme die in Abbildung 5 gezeigte absolute Konfiguration zu, richtig. Die CD-Analyse zeigt, daß dem linksdrehenden Keton 42 und damit auch dem korrespondierenden Olefin (-)-39 die (1R,5R)-Konfiguration zugeordnet werden muß.

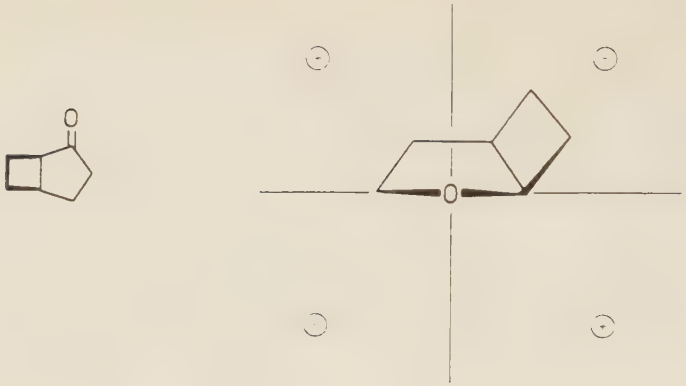


Abb. 5: Oktantenprojektion des linksdrehenden Ketons 42

2.2. Synthese von 39 unter dem Einfluß verschiedener chiraler Phosphane

Optisch aktive Phosphane haben sich vielfach bei der Codimerisierung und Cyclisierung von Olefinen mit löslichen Nickel-Phosphan-Komplexen als wirksame Asymmetrie erzeugende Induktoren erwiesen[18-21]. Die optische Induktion kann durch Verbindungen ausgelöst werden, bei denen die Phosphorzentren achiral sind, in deren Nachbarschaft sich aber ein oder mehrere optisch aktive Zentren befinden, oder bei denen sowohl die Phosphoratome als auch die an sie gebundenen Reste Träger der Asymmetrie sind. Die hohe Induktionswirkung der von G. Wilke und Mitarbeitern synthetisierten Phosphane hängt entscheidend von der Einführung zweier Menthylgruppen ab[45]. Während das (-)-(1R,3R,4S)-Menthyldimethylphosphan

bei den durchgeführten Katalysen[19] ein Ligand mit nur geringer Induktionskraft ist, steigt die optische Ausbeute und Selektivität mit der Anwesenheit einer zweiten Menthylgruppe, wie beim (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan, sprunghaft an. Man darf annehmen, daß die Isopropylgruppe eines der beiden Menthylreste eine zusätzliche lockere Bindung mit dem Nickel als Koordinationszentrum eingeht[46] und - einem Scheibenwischer vergleichbar - dem jeweils sterisch richtig orientierten Olefin eine Koordinationsstelle am Nickel frei macht.

Zur Bestimmung des leistungsfähigsten Induktors werden verschiedene Dimenthylalkyl- bzw. aryl- und diastereomere Menthyldialkylphosphane getestet und deren Einfluß auf die Produktverteilung und die asymmetrische Induktion von 39 geprüft.

Dazu wird 10 Stunden lang ein 1,0 : 1,1 : 1,2 - Gemisch des η^3-Allylnickelchlorids mit dem jeweiligen Phosphan und Ethylaluminiumdichlorid in Methylenchlorid mit 35 bei -10°C umgesetzt. Anschließend wird die Menge der gebildeten Produkte 39, 40 und 41 gaschromatographisch bestimmt, der Bicyclus 39 mittels präparativer Gaschromatographie isoliert und sein Drehvermögen ermittelt. Da die konstante Reaktionszeit hier und im folgenden so gewählt wird, daß in keinem Falle ein quantitativer Umsatz erreicht wird, kann der Umsatz an 35 in erster Näherung als Indiz für die Reaktivität verstanden werden. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Phosphan	Ausb. (%) 30	Drehs. u. Konfig.	opt. Ausb. (%)	Umsatz-zahl +)	Umsatz (%)	Ausb. (%) 40 u. 41
(S)-(-)-Menthyl(methyl)-tert.-butyl	17	(-)-(1R,5R)	10.0	49	77	43
(R)-(-)-Menthyl(methyl)-tert.-butyl	18	(+)-(1S,5S)	4,9	50	71	53, 13++)
(-)-Dimenthyl(methyl)-	33	(-)-(1R,5R)	25,3	47	36	35
(-)-Dimenthyl(ethyl)-	53	(-)-(1R,5R)	0,8	57	27	3
(-)-Dimenthyl(isopropyl)-	68	(+)-(1S,5S)	12,5	64	23	1
(-)-Dimenthyl(tert.-butyl)-	-	-	-	-	-	-
(-)-Dimenthyl(neopentyl)-	60	(+)-(1S,5S)	4,1	156	64	1
(-)-Dimenthyl(phenyl)-	46	(+)-(1S,5S)	9,8	26	14	4
(-)-Dimenthyl(benzyl)-	11	(+)-(1S,5S)	1,1	6	14	2
(-)-Dimenthyl(1-naphthyl)-	29	(+)-(1S,5S)	1,4	11	10	2
ohne Phosphan	-	-	-	-	-	-

Tabelle 1: Katalytische Synthese von 39 unter Variation der chiralen Phosphane; die Differenz in den Produktausbeuten entspricht der Bildung von höheren Oligomeren

+) Definition s. Exp. Teil, Kap. I, unter allg. Hinweise

++) Diese Prozentangabe bezieht sich auf das bei dieser Reaktion gebildete E,Z-1,2-Diethylidencyclobutan.

Es zeigt sich, daß die Zugabe eines Phosphans zum η^3-Allylnickelchlorid-Ethylaluminiumdichlorid-System essentiell für die Bildung des Cyclisierungsproduktes 39 ist; ohne Phosphanzusatz wird keine Reaktion beobachtet.

Weiterhin zeigt sich, daß Phosphanliganden mit weniger sperrigen Substituenten die Cyclisierung von 35 stärker beschleunigen als solche mit sterisch anspruchsvolleren. Eine Ausnahme bildet das (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]neopentylphosphan, das mit einem hohen Umsatz und hoher Produktselektivität die Synthese von 39 ermöglicht. Die höchsten Umsätze überhaupt werden mit (R)- bzw. (S)-[(1R,3R,4S)-Menthyl]methyl-tert.-butylphosphan als modifizierendem Liganden erzielt, wobei aber die Isomerisierung von 35 zu 40 und 41 die dominierende Reaktion ist. Während bei der Anwendung der beiden letztgenannten Phosphane die Anteile an 39, 40 und 41 annähernd gleich sind, bewirkt das am Phosphoratom R-konfigurierte Phosphan mit E,Z-1,2-Diethylidencyclobutan die Bildung eines weiteren Isomerisierungsproduktes. In Anwesenheit des nicht komplexierenden (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]tert.-butylphosphan wird erwartungsgemäß kein Umsatz von 35 beobachtet.

Hinsichtlich der asymmetrischen Induktion erweist sich das (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan als der beste Induktor. Wird die Methylgruppe am Phosphoratom durch größere Reste ersetzt, so sinkt die optische Induktion drastisch, und mit Ausnahme beim Ersatz der Methyl- durch eine Ethylgruppe kommt es sogar zur Bildung von invers konfiguriertem 39. Die diastereomeren (R)- bzw. (S)-[(1R,3R,4S)-Menthyl]methyl-tert.-butylphosphane

lenken die Cyclisierung von 35 zu Produkten mit unterschiedlicher optischer Reinheit und entgegengesetzter absoluter Konfiguration. Danach bestimmt die Konfiguration am steuernden Phosphan entscheidend die Stereochemie der resultierenden Produkte.

2.3. Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Reaktionstemperatur bei der Synthese von 39

Die Produktbildung bei asymmetrischen Synthesen wird in der Mehrzahl der Fälle kinetisch kontrolliert[3]. Das Mengenverhältnis der gebildeten stereoisomeren Reaktionsprodukte hängt also vom Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der Zwischen- oder Endprodukte ab und nicht von deren thermodynamischer Stabilität. Zwischen den Konzentrationen der beiden nebeneinander anfallenden Stereoisomeren [R]/[S]+) und der optischen Ausbeute P besteht die Beziehung[48]

$$\frac{[R]}{[S]} = \frac{100 + P}{100 - P} \qquad \text{Gl. 1}$$

Ist die das neue Asymmetrieelement aufbauende Teilreaktion irreversibel, so gilt für die Geschwindigkeitskonstanten dieses Schrittes

$$\frac{k_R}{k_S} = \frac{[R]}{[S]} \qquad \text{Gl. 2}$$

+) R und S symbolisieren die (1R,5R)- bzw. (1S,5S)-Form des Katalyseproduktes 39.

Nach dem Curtin-Hammett-Prinzip[49] hängt k_R/k_S im allgemeinen nur von der relativen Stabilität der beiden energieärmsten diastereomeren Übergangszustände ab, die dem strukturbestimmenden Schritt der Bildung von (R)- bzw. (S)-Verbindungen vorgelagert sind. Um die optische Reinheit zu erhöhen, muß also das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten beeinflußt werden. Nach Arrhenius[50] ist dies durch Temperaturerniedrigung möglich:

$$k = A \cdot e^{-E^*/RT} \qquad \text{Gl. 3}$$

Für das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_R/k_S gilt dann:

$$\frac{[R]}{[S]} = \ln \frac{k_R}{k_S} = \ln \frac{A_R}{A_S} + \frac{E_S^* - E_R^*}{RT} \qquad \text{Gl. 4}$$

Da $E_R^* < E_S^*$ ist, ergibt sich, daß bei tiefen Temperaturen das Verhältnis k_R/k_S und damit auch die optische Ausbeute größer wird.

Um die Temperaturabhängigkeit der optischen Ausbeute zu testen, wird 35 mit einem Katalysator aus η^3-Allylnickelchlorid, (-)-Bis-[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan und Ethylaluminiumdichlorid im Verhältnis 1,0 : 1,1 : 1,2 im Temperaturintervall von -10 bis -70°C cyclisiert. Anschließend werden die Reaktionsprodukte wie unter 2.2. beschrieben analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 gegenübergestellt.

Bezüglich der optischen Induktion nimmt die Enantioselektivität der Reaktion mit abnehmender Temperatur gemäß Arrhenius zu und erreicht bei -50°C mit 35,6 % optischer Ausbeute ihren höchsten Wert.

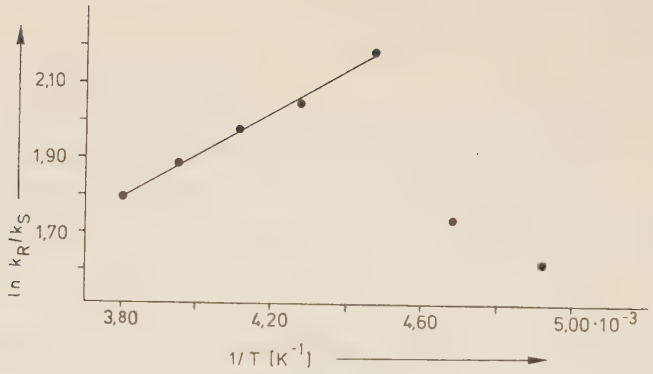


Abb. 6: Abhängigkeit des ln k_R/k_S von der reziproken Temperatur bei der katalytischen Synthese von 39

Beim Übergang zu tieferen Temperaturen jedoch sinkt die Induktionskraft des Katalysators sehr stark ab und die optische Ausbeute fällt auf 20,2 % zurück.

Analoge Katalysen mit (S)-(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl-tert.-butylphosphan als induzierendem Liganden bei -10 und -70°C zeigen ähnliche Resultate. Auch in diesem Fall sinkt die Katalysatoraktivität mit sinkender Temperatur, und bei -70°C ist auch die optische Ausbeute reduziert.

Dieses Temperaturverhalten ist nicht überraschend. Bei Temperaturen oberhalb von -50°C scheint das an das Nickelzentrum gebundene Phosphan weitgehend beweglich zu sein, so daß der katalytische Prozeß an einem Komplex abläuft, der einem "gemittelten" Konformationszustand entspricht. Beim Erreichen einer bestimmten Temperatur kommt die Einschränkung der konformativen Beweglichkeit

Temperatur (°C)	Ausb. (%) 39	opt. Ausb. (%)	Umsatz (%)	Reaktionszeit [Std.]	Aktivität [Std.$^{-1}$]$^{+)}$
-10	33	25,3	36	10	4,7
-20	21	27,7	18	10	1,5
-30	18	30,2	12	10	0,8
-40	19	32,2	12	15	0,5
-50	12	35,6	12	24	0,25
-60	17	23,6	13	40	0,20
-70	24	20,2	12	82	0,12
-10$^{++)}$	17	10,0	77	10	4,9
-70$^{++)}$	21	8,5	50	72	0,53

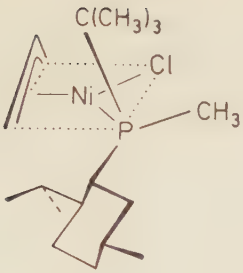
Tabelle 2: Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Reaktionstemperatur bei der Synthese von 39 unter Verwendung von (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl- und (S)-(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl-tert.-butyl$^{++)}$-phosphan als Induktor

$^{+)}$ Die Katalysatoraktivität ergibt sich aus der Zahl der mMole Produkt, die pro mMol Katalysator in einer Stunde gebildet werden.

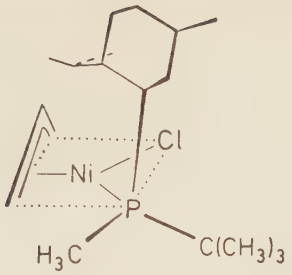
zum Tragen. Offensichtlich wird dadurch bei tiefer Temperatur der Anteil der Konformationsisomeren, die einen größeren Beitrag zur Bildung des (1R,5R)-Enantiomeren leisten, kleiner und derer, die die Synthese des (1S,5S)-Enantiomeren favorisieren, größer.

Die Blockierung derartiger Konformationen konnte in bestimmten Fällen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden[52]:

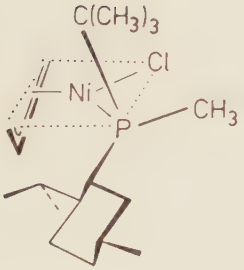
Optisch reines (S)-(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl-tert.-butylphosphan liefert mit η^3-Allylnickelchlorid ein Gemisch zweier diastereomerer Komplexe, die sich lediglich in der Orientierung der η^3-Allylgruppen unterscheiden und sich bei 0^oC im ^{31}P-NMR-Spektrum anhand von zwei Signalen zu erkennen geben. Senkt man die Meßtemperatur auf -60^oC ab, spaltet jedes der beiden Resonanzsignale in zwei weitere unterschiedlicher Intensität auf. Detaillierte ^{13}C-NMR-Analysen ergeben, daß alle vier Tieftemperaturspezies η^3-Allylkomplexe mit ähnlicher Geometrie sein müssen, die aus einer Einschränkung der Rotation des Phosphans um die Nickel-Phosphor-Bindung resultieren. Die vier Formen unterscheiden sich möglicherweise durch die Anordnung der η^3-Allylgruppen sowie der Isopropylgruppen ober- bzw. unterhalb der Komplexebene gemäß der Strukturen 46a, 46b, 47a, 47b.



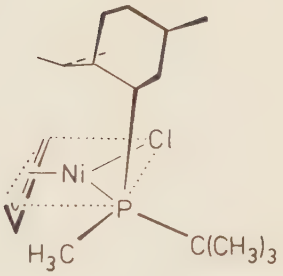
46a



46b



47a



47b

Für eine verbindliche mechanistische Deutung des beobachteten Temperaturverhaltens fehlen aber z. Zt. weitere überzeugende Daten, die einen Einblick in den Aufbau des aktiven Komplexes vermitteln und Auskunft geben können über die Konformationen der am Nickel gebundenen optisch aktiven Phosphane und des enantioselektiven Einbaus des Substrates.

2.4. Variation des Anions bei der katalytischen Synthese von 39

Durch Metallkomplexe katalysierte Reaktionen zeigen oftmals eine gravierende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Produktselektivität von der Art des an das Metallzentrum koordinierten Anions. Dieser Anion-Effekt wird im allgemeinen auf sterische und elektronische Faktoren zurückgeführt[53,54]. Nickelhydrid-Komplexe mit gebundenen anionischen Liganden katalysieren eine Vielzahl von Verknüpfungsreaktionen olefinischer Substrate. Die Variation des Anions in diesen katalytischen Systemen führt zu einer drastischen Änderung der Umsätze und Produktzusammensetzung[55]. Der Grad der asymmetrischen Induktion bei Katalysen mit chiralen Übergangsmetall-Verbindungen hängt entscheidend von der Natur des chiralen Liganden und des Substrates ab[2,23]. Obwohl Enzymreaktionen in eindrucksvoller Weise demonstrieren, daß hohe asymmetrische Induktionen auch möglich sind, wenn die steuernde Chiralität sich nicht in unmittelbarer Nachbarschaft des aktiven Zentrums befindet[9], wird der Möglichkeit eines Einflusses von Faktoren, die nicht auf einen chiralen Liganden oder das Substrat zurückgeführt werden, nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

Mit dem Ziel, effektivere Katalysatorsysteme für asymmetrische Cyclisierungen zu erhalten, wird der Einfluß von Perfluoralkansulfonaten[+] als komplexe Anionen auf den Reaktionsverlauf bei der Synthese von 39 untersucht.

[+] Die Perfluorbutan- und -octansulfonsäure stellte dankenswerterweise Herr Professor P. Sartori von der Gesamthochschule Duisburg zur Verfügung.

Anion	Ausb. (%) 39	Drehs. u. Konfig.	opt. Ausb. (%)	Umsatzzahl	Umsatz (%)	Ausb. (%) 40 u. 41
$C_2H_5AlCl_3^-$	33	(-)-(1R,5R)	25,3	47	36	35
$F_3C\text{-}SO_3^-$	67	(-)-(1R,5R)	11,6	52	20	2
$F_9C_4SO_3^-$	77	(-)-(1R,5R)	11,1	76	27	4
$F_{17}C_8SO_3^-$	53	(-)-(1R,5R)	12,2	50	10	3
$C_2H_5AlCl_3^-$ +)	17	(-)-(1R,5R)	10,0	49	77	43
$F_3CSO_3^-$ +)	57	(-)-(1R,5R)	18,7	54	26	3

Tabelle 3: Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes bei der Bildung von 39 unter Variation des komplexen Anions. Als steuernder Ligand fungiert das (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]-methylphosphan

+) Als induzierendes Phosphan wird bei diesen Versuchen das (S)-(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]-methyl-tert.-butylphosphan verwendet.

Die hierfür verwendeten Katalysatoren werden in einer Zweistufenreaktion zugänglich gemacht. Das in Ether suspendierte $(COD)_2Ni(0)$ wird bei 0^oC mit einer äquimolaren Menge der jeweiligen Perfluoralkansulfonsäure zum η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickelperfluoralkansulfonat umgesetzt. Nach Entfernen des Ethers wird dann ein 1,0 : 1,1-Gemisch des Organo-nickelperfluoralkansulfonats mit einem optisch reinen Phosphan eingesetzt. Über den Einfluß derartiger Katalysatoren auf die Cyclisierung von 35 in Methylenchlorid bei -10^oC und einer Reaktionszeit von 10 Stunden gibt Tabelle 3 Auskunft.

Bei Verwendung des (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphans als induzierendem Liganden wird unter dem Eintluß dieser Anionen die Produktselektivität ohne Minderung der Katalysatoraktivität stark erhöht. Im Gegensatz zu dem mit Lewis-Säure aktivierten Katalysator, der bevorzugt die Isomeren 40 und 41 liefert, wird die Bildung dieser Isomeren mit den hier beschriebenen Kontakten auf 4 % des umgesetzten Substrats 35 begrenzt. Dieser positive Einfluß auf die Produktselektivität resultiert wahrscheinlich aus einer sterischen Hinderung des anspruchsvollen Perfluoralkansulfonat-Restes durch den Vierring der Ausgangsverbindung 35, die eine für die Isomerisierung notwendige $Ni \longrightarrow C_2$-Addition erschwert.

Der Zuwachs an Produktselektivität wird jedoch vom Verlust an Stereoselektivität begleitet. Vergleicht man die Ergebnisse der mit Perfluoralkansulfonat-Komplexen realisierten Katalysen, so fällt auf, daß bei Übergang vom Trifluormethan- zum Perfluoroctansulfonat-Anion trotz des zunehmenden Raumbedarfs der anionischen Liganden die optische Ausbeute des dargestellten Produkts

39 praktisch gleich bleibt. Da sich die verwendeten Sulfonat-Anionen nur geringfügig in ihrer Basizität und damit auch ihrer Nucleophilie unterscheiden[56], muß angenommen werden, daß die von ihnen verursachte Änderung der optischen Ausbeute - im Vergleich zu anderen Anionen - vorwiegend auf elektronische Faktoren zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist das Ergebnis einer Reaktion mit einem Katalysator aus $(COD)_2Ni(O)$, Trifluormethansulfonsäure und (S)-(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl-tert.-butylphosphan. Es wird in diesem Fall gegenüber einem analogen, durch Ethylaluminiumdichlorid aktivierten Kontakt sowohl eine Zunahme der Produktselektivität als auch der optische Induktion beobachtet. An diesem Beispiel wird evident, daß zur Erzielung höherer Enantiomerenüberschüsse nicht nur ein sterisch anspruchsvolles optisch aktives Phosphan entscheidend ist, sondern auch die vom Phosphan und dem komplexen Anion ausgehenden und auf das Metallatom des Katalysatorsystems einwirkenden elektronischen Einflüsse eine wichtige Rolle spielen.

2.5. Abhängigkeit der optischen Induktion vom verwendeten Lösungsmittel bei der Synthese von 39

Der stereochemische Verlauf asymmetrischer Reaktionen hängt oft von der Natur des Lösungsmittels ab, da die zur Bildung der einzelnen Enantiomeren führenden diastereomeren Zwischenkomplexe je nach Solvatationsvermögen des Lösungsmittels möglicherweise verschieden stark stabilisiert werden, so daß daraus eine Verzögerung oder Beschleunigung der Bildung und Abreaktion der jeweiligen

Substrat- und Produktkomplexe und damit eine bevorzugte Bildung eines der beiden möglichen Spiegelbildisomeren resultieren kann.

Der Solvenseinfluß auf die Stereoselektivität wird bei der katalytischen Cyclisierung von 35 in fünf Lösungsmitteln mit Dielektrizitätskonstanten von 9,1 bis 2,2 studiert. Alle Reaktionen werden mit einem Katalysator aus $(COD)_2Ni(O)$, Trifluormethansulfonsäure und (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan im Verhältnis 1,0 : 1,0 : 1,1 bei $-10^{\circ}C$ und innerhalb von 10 Stunden realisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in dem polaren Lösungsmittel CH_2Cl_2 (-)-39 mit der höchsten optischen Ausbeute gebildet wird, die auch durch Zugabe eines 10-molaren Überschusses Diethylether im Verhältnis zur eingesetzten Katalysatormenge praktisch unbeeinflußt bleibt. Mit abnehmender Lösungsmittelpolarität nimmt dagegen die Stereoselektivität der Cyclisierung stark ab. Bemerkenswert sind die Ergebnisse der Katalysen in koordinierenden Solventien. Während Tetrahydrofuran eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktion ausübt, führt Diethylether zu einer Verzögerung der Bildung von 39 verbunden mit einer Inversion der Konfiguration des synthetisierten Produktes. In dem relativ unpolaren Chloroform findet keine Umsetzung statt.

Der Versuch, einen Zusammenhang zwischen physikalischen Kennzahlen der Lösungsmittel, dem Umsatz und der asymmetrischen Induktion aufzuzeigen, stößt wegen der komplexen Verhältnisse, die aus der großen Vielfalt von Wechselwirkungsmöglichkeiten resultieren, auf große Schwierigkeiten. Einen Einblick werden vielleicht geplante Reaktionen in optisch aktiven Lösungsmitteln vermitteln.

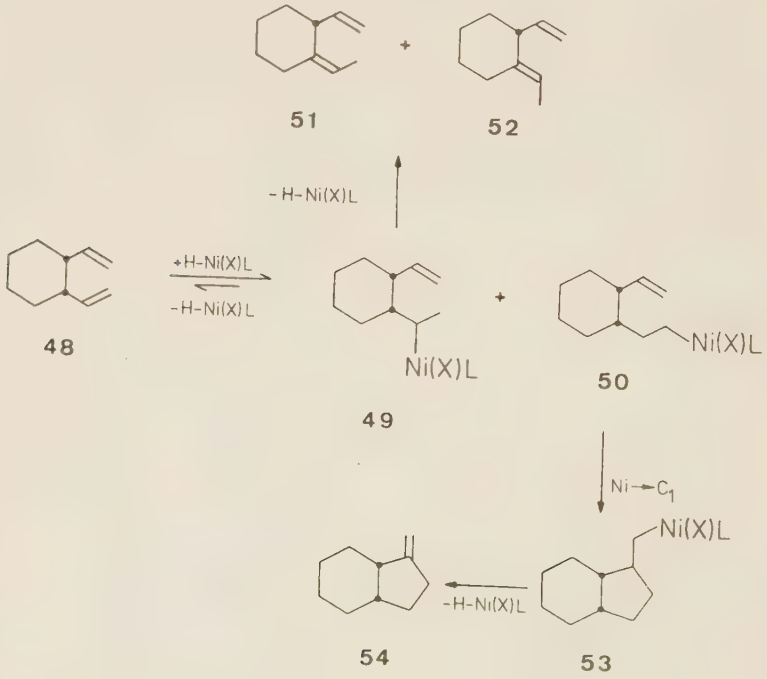
Lösungsmittel	$\varepsilon^{+)}$	Ausb. (%) 39	Drehs. u. Konfig.	opt. Ausb. (%)	Umsatzzahl	Umsatz (%)
Methylenchlorid	9,1	67	(-)-(1R,5R)	11,6	52	20
Methylenchlorid + 10 mmol Diethylether		65	(-)-(1R,5R)	11,8	53	21
Tetrahydrofuran	7,6	75	(-)-(1R,5R)	3,1	84	28
Chlorbenzol	5,7	64	(-)-(1R,5R)	2,4	50	21
Diethylether	4,3	69	(+)-(1S,5S)	1,6	27	11
Chloroform	2,2	-	-	-	-	-

Tabelle 4: Abhängigkeit der optischen Ausbeute von der Art des Lösungsmittels bei der Synthese von 39

+) Die angegebenen Dielektrizitätskonstanten ε wurden bei 25°C gemessen.

3. Katalytische Synthese von optisch aktivem cis-7-Methyliden-bicyclo[4.3.0]nonan (54)

Die Umsetzung von cis-1,2-Divinylcyclohexan (48) an einem Katalysator aus η^3-Allylnickelchlorid, (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan und Ethylaluminiumdichlorid im molaren Verhältnis von 1,0 : 1,1 : 1,2 verläuft bezüglich der Cyclisierung sehr langsam. So bildet sich aus 48 im Verlauf von 10 Stunden bei -10°C in nur 3 %-iger Ausbeute der chirale Bicyclus 54 mit einem spezifischen Drehwert von $[\alpha]_D^{21} = -31,8^\circ$ (unverdünnt) neben den beiden isomeren E- und Z-2-Ethyliden-1-vinylcyclohexanen (51) und (52), welche mit 63 % das Hauptprodukt darstellen.



Schema 7: Katalytische Cyclisierung von cis-1,2-Divinylcyclohexan (48)

Wesentlich effektiver hinsichtlich der Cyclisierung erweist sich dagegen ein Katalysator aus $(COD)_2Ni(0)$, Trifluormethansulfonsäure und (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan im Verhältnis 1,0 : 1,0 : 1,1, denn 48 liefert unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen das Cyclisierungsprodukt 54 in 50 %-iger Ausbeute und mit einem spezifischen Drehwert von $[\alpha]_D^{22} = -19,9^o$ (unverdünnt), während die Isomerisierungsprodukte 51 und 52 nur zu 0,2 % auftreten. Daneben wandeln sich 9 % des eingesetzten 48 vermutlich in das ebenfalls optisch aktive Bicyclo[4.4.0]decen-(1) mit einer spezifischen Drehung von $[\alpha]_D^{21} = -0,56^o$ (unverdünnt) um. Daß bei Verwendung dieses Katalysatorsystems die mit der Cyclisierung konkurrierende Isomerisierung kaum auftritt, liegt möglicherweise daran, daß die Ni⟶C_2-Addition durch das Trifluormethansulfonatanion sterisch gehindert wird.

Die Charakterisierung der Katalyseprodukte gelingt über ihre spektroskopischen Daten (MS, IR, ^{13}C-NMR), obwohl aus dem Produktgemisch auch mittels präparativer Gaschromatographie nur 54 rein gewonnen werden konnte, während 51 und 52 zusammen, aber in wechselnder Zusammensetzung, vermessen werden mußten. Der mögliche Bildungsmechanismus der Katalyseprodukte ist in Schema 7 dargestellt.

Es ist leicht ersichtlich, daß sich die Reaktionsprodukte aus den Zwischenstufen 49 bzw. 50 ableiten, die durch eine Ni⟶C_1- bzw. Ni⟶C_2-Addition an eine der vinylischen Doppelbindungen von 48 gebildet werden und im Gleichgewicht mit den Ausgangsverbindungen stehen. Von 49 führt eine ß-H-Eliminierung des zum Metallrest α-ständigen Ringwasserstoffes zu den Cyclohexanderivaten 51 und 52. Die Bildung von 54 ist durch den intramolekularen Einschub

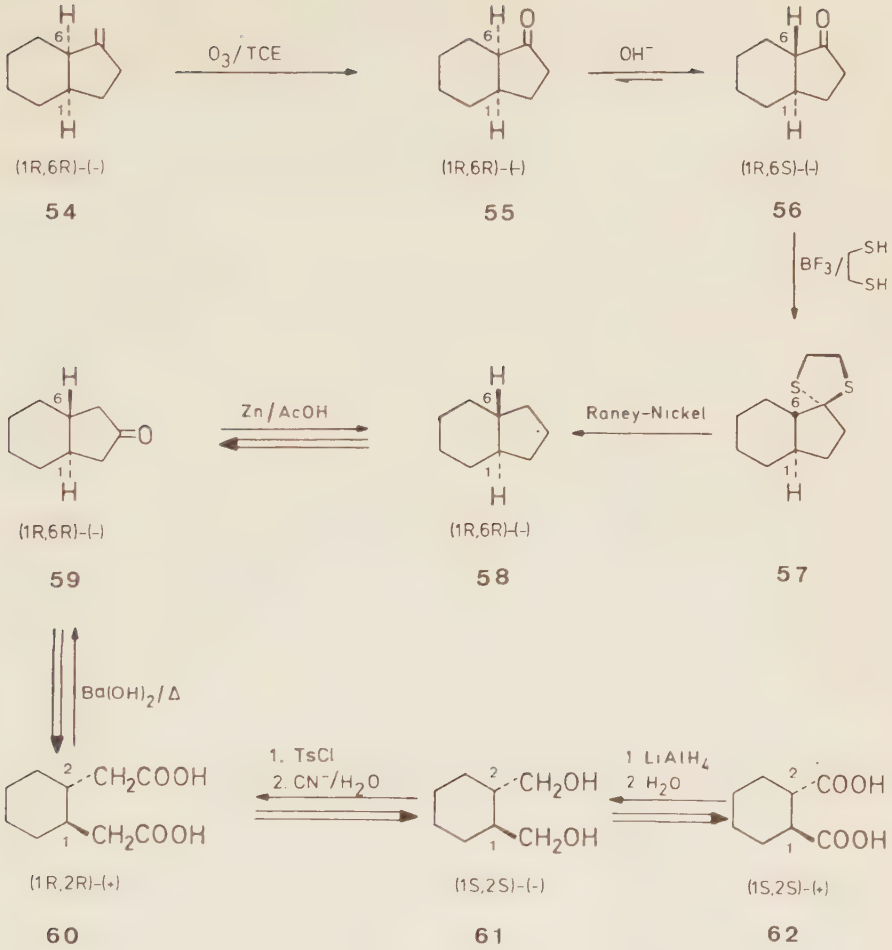
der übrigen Doppelbindung von 50 im Sinne einer Ni⟶C_1-Reaktion zu dem Metallalkyl 53 und eine anschließende H-Ni(X)L-Eliminierung zu erklären.

3.1. Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)-54

Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit und Konfiguration von (-)-54 wird das in Schema 8 zusammengestellte korrelative Verfahren angewandt.

Der ozonolytische Abbau von (-)-54 mit dem spezifischen Drehwinkel $[\alpha]_D^{22} = -19,9^o$ (unverdünnt) führt in Anwesenheit von Tetracyanethylen als Reduktionsmittel glatt in 75 %-iger Ausbeute zu dem linksdrehenden cis-konfigurierten bicyclischen Keton 55 mit einem $[\alpha]_D^{21} = -34,2^o$ (unverdünnt). Die Ketalisierung von (-)-55 mit optisch reinem (2R,3R)-Butandiol liefert nicht die gewünschten zwei diastereomeren Ketale, aus deren Mengenverhältnis mittels physikalischer Methoden die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses möglich wäre, sondern vier, deren unterschiedliche Verteilung einen Schluß auf die optische Ausbeute nicht zuläßt. (-)-55 wird daher in ethanolischem Milieu durch Behandlung mit einer 10 normalen NaOH-Lösung zu dem thermodynamisch stabileren trans-konfigurierten Keton (-)-56 äquilibriert, welches nach präparativ gaschromatographischer Trennung noch 15,2 % des cis-Isomeren, entsprechend der Gleichgewichtszusammensetzung[57], enthält.

Versuche, (-)-56 durch eine Clemmensen- bzw. Wolff-Kishner-Reduktion in den korrespondierenden Kohlenwasserstoff zu überführen,



Schema 8: Festlegung der Konfiguration von (-)-54 in Bezug auf (1R,6R)-(-)-Bicyclo[4.3.0]nonan (58)

scheitern an geringen Produktausbeuten und nicht trennbaren Reaktionsgemischen. Unterwirft man dagegen (-)-56 bei 0°C einer BF_3-katalysierten Thioketalisierung mit 1,2-Ethandithiol, so entsteht

in 83 %-iger Rohausbeute das Thioketal 57, das durch Reduktion mit Raney-Nickel und anschließende Aufarbeitung in mäßiger Ausbeute von 25 % reines trans-Bicyclo[4.3.0]nonan (-)-(58) mit einem $[\alpha]_D^{21} = -0,86^o$ (unverdünnt) ergibt.

Optisch reines (-)-58 ist auch auf einem in der Literatur beschriebenen Weg zugänglich[57-59]. Ausgehend von der enantiomerenreinen Dicarbonsäure (+)-62 läßt sich durch Reduktion mit $LiAlH_4$ der Dialkohol (-)-61 synthetisieren, dessen Umsetzung mit Tosylchlorid und Behandlung des erhaltenen Tosylats mit Natriumcyanid nach Hydrolyse die homologe Dicarbonsäure (+)-60 liefert. In einer Dieckmann-Kondensation wandelt sich (+)-60 in das bicyclische Keton (-)-59 um, dem CD-spektroskopisch die (1R,6R)-Konfiguration zuerkannt wird[60]. Die Transformation von (-)-59 zu (-)-58 gelingt leicht unter Retention der Konfiguration durch Reduktion mit Zink im essigsauren Medium.

Da die spezifische Drehung des optisch reinen, auf dem oben beschriebenen Wege gewonnenen (-)-58 zu $[\alpha]_D^{25} = -5,98^o$ (unverdünnt) bekannt ist[58], errechnet sich der optische Reinheitsgrad des aus dem aktiven (-)-54 gewonnenen (-)-58 zu 14,4 %. Demnach muß die optische Reinheit des eingesetzten (-)-54 mindestens 14,4 % betragen haben; daraus folgt, daß der mögliche maximale spezifische Drehwinkel des katalytisch dargestellten (-)-54 $[\alpha]_D^{22} = -138,2^o$ (unverdünnt) beträgt.

Im Verlauf der chemischen Umwandlung von (-)-54 zu (-)-58 erfolgt eine Umkehrung der Konfiguration am Asymmetriezentrum C-6, während die Bindungen zum asymmetrischen C-Atom 1 nicht angegriffen

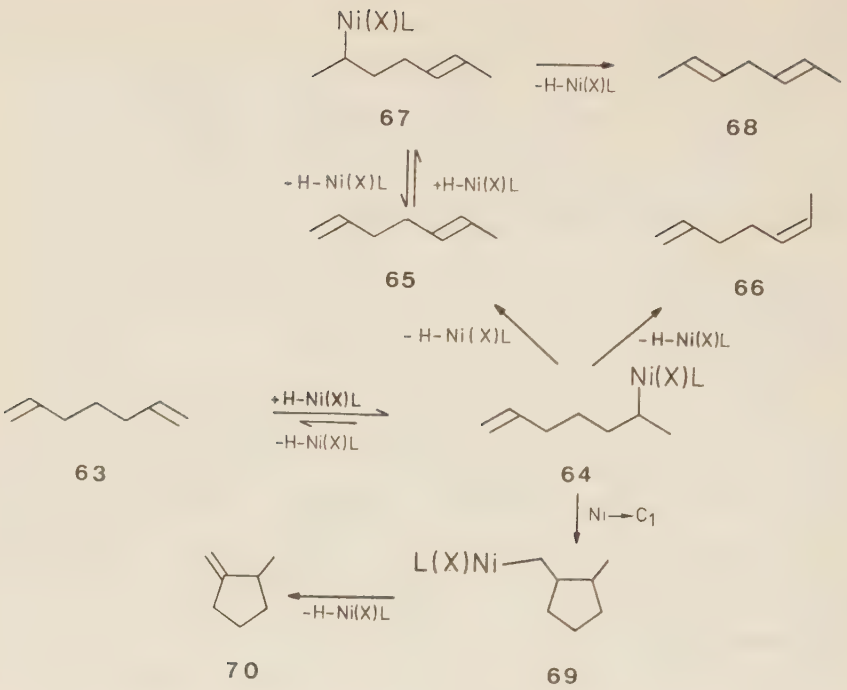
werden. Da (-)-58 an beiden asymmetrischen C-Atomen (R)-konfiguriert ist, muß das zu (-)-58 transformierte (-)-54 am C-6 ebenfalls (R)-konfiguriert sein. Aufgrund der Kopplung der beiden asymmetrischen Kohlenstoffe in Verbindung (-)-54 muß ihr die (1R,6R)-Konfiguration zugeordnet werden.

4. Katalytische Synthese von optisch aktivem 1-Methyl-2-methylidencyclopentan (70)

Die katalytische Umsetzung von Heptadien-(1,6) (63) an einem Kontakt aus $(COD)_2Ni(O)$, Trifluormethansulfonsäure und (-)-Bis-[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan im molaren Verhältnis 1,0 : 1,0 : 1,1 bei $-10^{\circ}C$ innerhalb von 10 Stunden ergibt in einer Ausbeute von 72 % insgesamt vier Produkte. Hierbei treten zu 37 % drei Isomere 65, 66 und 68 auf, die sich lediglich in der Lage der Doppelbindung oder deren Konfiguration unterscheiden. Das Hauptprodukt ist auch bei dieser Reaktion das chirale 1-Methyl-2-methylidencyclopentan (70), das mit einer 35 %-igen Ausbeute auftritt und nach Isolierung einen spezifischen Drehwinkel $[\alpha]_D^{22} = -11,1^{\circ}$ (unverdünnt) zeigt.

Die Reaktionsprodukte 65, 66 und 68 können gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben charakterisiert werden. Die Struktur von 70 wird aus ihren spektroskopischen Daten (IR, ^1H-NMR, MS) abgeleitet.

In Schema 9 ist der wahrscheinliche Bildungsmechanismus dargestellt.

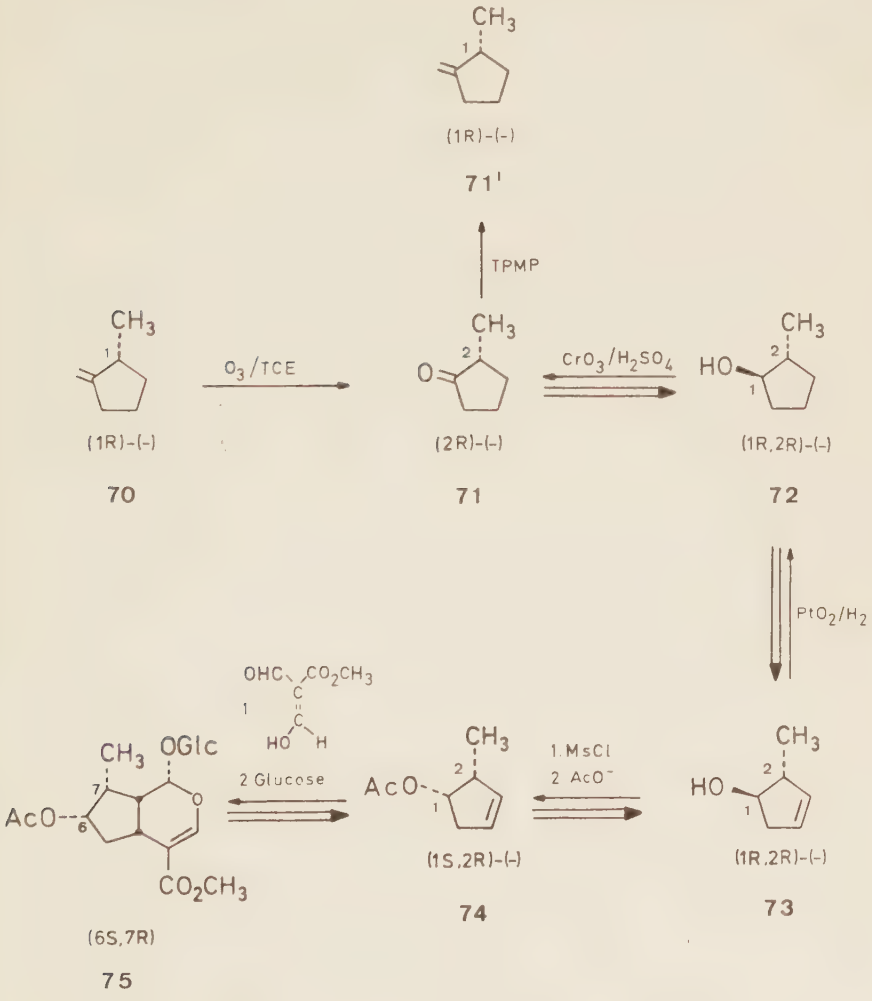


Schema 9: Katalytische Umsetzung von Heptadien-(1,6) (63)

Die Ni→C_2-Addition von H-Ni(X)L an eine der beiden Doppelbindungen des Substrats 63 führt zu dem Zwischenkomplex 64, aus dem durch ß-H-Eliminierung die Ausgangsverbindung 63 sowie die beiden cis-trans-Isomere 65 und 66 entstehen. Der intramolekulare Einschub der verbliebenen Doppelbindung in die Ni-C-Bindung im Sinne einer Ni→C_1-Addition ergibt die Metallalkylspezies 69, welche sich durch Abspaltung von H-Ni(X)L zu dem gewünschten Cyclus 70 stabilisiert. Die Bildung von 68 ist durch eine Ni→C_2-Addition des Nickelhydridsystem an die endständige Doppelbindung von 65 zu 67 und anschließende Eliminierung des addierten Katalysators zu erklären.

4.1. Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)-70

Die konfigurative Zuordnung und die Ermittlung der Enantiomerenreinheit von (-)-70 erfolgen durch chemische Korrelation.



Schema 10: Konfigurative Zuordnung von (-)-70 durch Korrelation mit (2R)-2-Methylcyclopentan-1-on (71)

Dazu wird (-)-70 unter reduktiven Reaktionsbedingungen in Gegenwart von Tetracyanethylen in 63 %-iger Ausbeute zu (-)-71 mit einem $[\alpha]_D^{23} = -18,7^o$ (unverdünnt) ozonisiert. Eine anschließende Olefinierung des gebildeten (-)-71 mit Triphenylmethylenphosphoran ergibt 63 % des Olefins (-)-70', dessen spezifischer Drehwert von $[\alpha]_D^{21} = -11,3^o$ (unverdünnt) gut mit dem der Ausgangsverbindung übereinstimmt. Aufgrund der Übereinstimmung der Drehwerte kann eine resultatverfälschende partielle Racemisierung über eine Enolisierung der Ketofunktion ausgeschlossen werden.

Die in Schema 10 für (-)-70) getroffene Chiralitätszuordnung stützt sich auf die von J.J. Partrige durchgeführten Experimente[61]. Dabei wird die Konfiguration des methylsubstituierten Kohlenstoffatoms C-1 mit der röntgenographisch ermittelten Konfiguration des analogen Kohlenstoffatoms C-7 im Iridoglycosid Loganin 75 in Beziehung gebracht. Als Schlüsselverbindung fungiert dabei der durch eine Racematspaltung gewonnene ungesättigte Alkohol (-)-73. Die Hydrierung von (-)-73 am Platin-Katalysator führt zu dem gesättigten Alkohol (-)-72, der mit Chrom(VI)-oxid nach Jones unter Erhalt der Konfiguration zum Keton (-)-71 oxidiert wird. Die Acetylierung von (-)-73 verläuft unter Epimerisierung des Kohlenstoffatoms C-1 und ergibt vorwiegend das Acetat (-)-74, welches in Gegenwart des enolisierbaren Methyldiformylacetats einer regioselektiven Photoannelierung unterworfen wird. Das intermediär durch 2 + 2-Cycloaddition entstehende Cyclobutanderivat wandelt sich in einer Retro-Aldol-Reaktion in den korrespondierenden Dialdehyd um, der sich rasch zu dem Aglycon

der Verbindung 75 cyclisiert. Die Glycosidierung des Aglycons mit Glucose liefert schließlich 75, dessen chirales C-7-Zentrum (R)-konfiguriert ist[62].

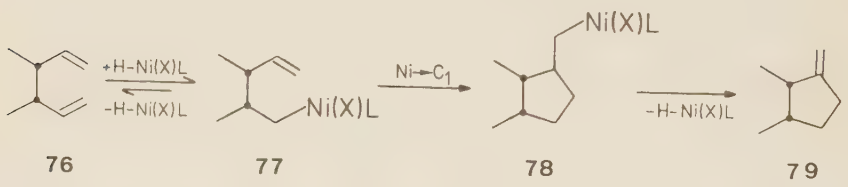
Auf dem gebildeten Wege lassen sich die Konfigurationen der die Methylgruppen tragenden Kohlenstoffatome miteinander korrelieren und für (-)-70 die (R)-Konfiguration wahrscheinlich machen.

Da die Drehung des optisch reinen (-)-71 zu $[\alpha]_D^{25} = -110,5^o$ (c = 1,19; CH_3OH) bekannt ist[61], errechnet sich die optische Reinheit des aus (-)-70 gewonnenen Ketons (-)-71 zu 16,9 %. Dieser Wert repräsentiert gleichzeitig den optischen Reinheitsgrad des katalytisch synthetisierten (-)-70 mit $[\alpha]_D^{22} = -11,1^o$ (unverdünnt); daraus folgt, daß der wahrscheinliche maximale spezifische Drehwinkel von optisch reinem (-)-70 $[\alpha]_D^{22} = -65,7^o$ (unverdünnt) beträgt.

5. Katalytische asymmetrische Reaktion von meso-3,4-Dimethylhexadien-(1,5) (76)

Die im Vergleich zum unsubstituierten Heptadien-(1,6) verringerte Isomeriserungstendenz bei den katalytischen Reaktionen von cis-1,2-Divinylcyclobutan (35) und cis-1,2-Divinylcyclohexan (48) wird durch einen sterischen Effekt, der durch eine sterische Wechselwirkung der zur Doppelbindung α-ständigen Substituenten mit dem addierenden Katalysator verursacht wird, erklärt. Dieser sollte ebenfalls bei der katalytischen Umsetzung von meso-3,4-Dimethylhexadien (76) auftreten und eine für die Isomerisierung notwendige Ni $\longrightarrow$ C_2-Addition erschweren. Eine Bestätigung dieser Vorstellung liefert die Umsetzung von 76 an einem Katalysator

aus $(COD)_2Ni(O)$, Trifluormethansulfonsäure und (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan im Verhältnis 1,0 : 1,0 : 1,1. Man erhält bei -10°C in 10-stündiger Reaktionsdauer in 64 % Ausbeute das linksdrehende cis-79 mit einem $[\alpha]_D^{21} = -4,8^\circ$ (unverdünnt) neben einer Vielzahl weiterer nicht charakterisierbarer Produkte.



76 77 78 79

Schema 11: Katalytische Reaktion von meso-3,4-Dimethylhexadien-(1,5) (76)

Durch präparative Gaschromatographie konnte 79 rein erhalten und aufgrund seiner spektroskopischen Daten (IR, ^{1}H-NMR, MS) einwandfrei identifiziert werden.

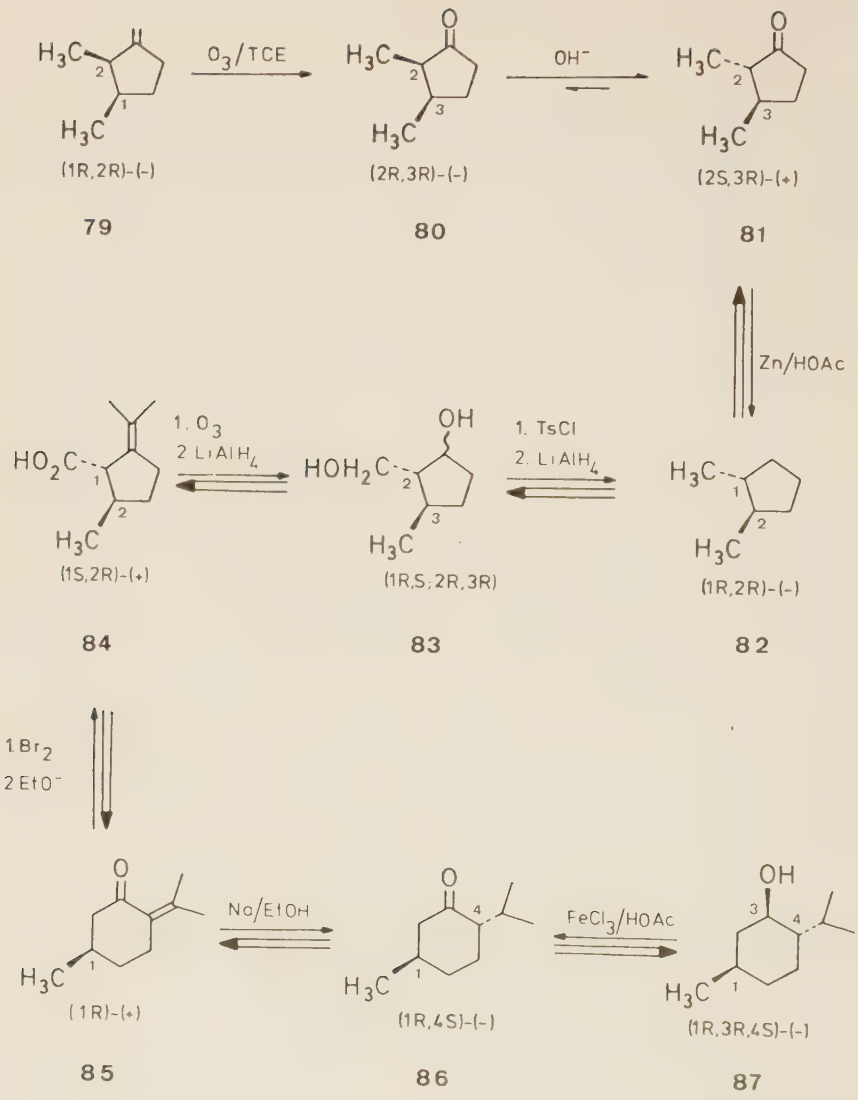
Für den Reaktionsmechanismus dieser katalytischen Reaktion ergibt sich aus der Bildung des Produktes 79, daß im ersten Reaktionsschritt bevorzugt eine Addition des H-Ni(X)L an eine der beiden Doppelbindungen von 76 unter Bildung des Alkenylnickelkomplexes 77 erfolgt. Aus diesem entsteht dann über eine intramolekulare Ni→C_1-Addition die Zwischenverbindung 78, die anschließend durch eine ß-H-Eliminierung in den Nickelhydridkomplex und das chirale Olefin 79 übergeht.

5.1. Bestimmung der optischen Ausbeute und der absoluten Konfiguration von (-)-79

Die Verbindung 79 entspricht in der Art der Substituenten und der Konstitution der Teilstruktur an C-2 und C-3 der stereochemisch eindeutig charakterisierten Verbindung 80[70]. Eine Überführung von optisch aktivem Olefin 79 in das optisch aktive Keton sollte daher eine Konfigurationszuordnung und Ermittlung der optischen Reinheit ermöglichen. Die konfigurative Zuordnung ist im Schema 12 veranschaulicht.

Nach der Umsetzung von (-)-79 mit Ozon in Gegenwart von Tetracyanethylen erhält man 67 % des linksdrehenden cis-konfigurierten Ketons 80 mit einem $[\alpha]_D^{21} = -7,4^o$ (unverdünnt), das etwa 1 % des trans-Ketons 81 enthält. Die Epimerisierung von (-)-80 gelingt glatt unter der Einwirkung 5 molarer ethanolischer NaOH. Daraus resultieren die Epimeren 80 und 81 im Verhältnis 91 : 9, die durch präparative Gaschromatographie voneinander getrennt werden. Auf diese Weise erhält man 57 % reines (+)-81 mit einem $[\alpha]_{578}^{23} = +12,5^o$ (unverdünnt).

Die Tatsache, daß das enantiomerenreine Keton (+)-81 die (2S,3R)-Konfiguration besitzt[70] und daß ausgehend von (-)-79 bei der Bildung von (+)-81 die sterische Anordnung an dem zur funktionellen Gruppe entfernteren chiralen Kohlenstoffatom unter den Reaktionsbedingungen erhalten bleibt, macht für (-)-79 die (1R,2R)-Konfiguration wahrscheinlich.



Schema 12: Konfigurative Zuordnung von (-)-79 durch Korrelation mit (2S,3R)-(+)-2,3-Dimethylcyclopentan-1-on (81)

Die Konfiguration des C-3 in (+)-81 wird auf die röntgenographisch ermittelte Konfiguration des C-1 in Menthol (87) zurückgeführt. Sowohl eine Eisenchlorid-Oxidation von (-)-87 als auch eine Natriumreduktion von (+)-85 führen mit einer hohen Stereoselektivität zum (-)-86[77,80,81].

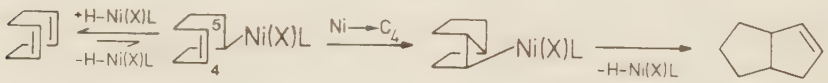
Damit besitzen (+)-85 und (-)-86 am C-1 dieselbe Konfiguration. Wird (+)-85 bromiert, so lagert sich das Dibromid stereospezifisch unter Ringkontraktion in die Carbonsäure (+)-84 um, deren oxidativer Abbau und Reduktion mit $LiAlH_4$ in Bezug auf C-1 ein Epimerengemisch 83 liefern. Die sich anschließende Tosylierung des Diols 83 und Behandlung des Tosylats mit $LiAlH_4$ führen zu (-)-82, das ebenfalls durch Clemmensen-Reduktion aus (-)-81 zugänglich ist.

Aus dem bekannten Drehwert $[\alpha]_{578}^{20} = +86,1^{\circ}$ des optisch reinen (-)-81 ergibt sich der Enantiomerenüberschuß des aus (-)-79 dargestellten (+)-81 zu 14,5 %. Dieser Wert trifft auch für den Reinheitsgrad des durch Katalyse synthetisierten (-)-79 mit $[\alpha]_D^{21} = -4,8^{\circ}$ (unverdünnt) zu; daraus errechnet sich der maximale spezifische Drehwinkel von enantiomerenreinem (-)-79 zu $[\alpha]_D^{21} = -33,3^{\circ}$ (unverdünnt).

6. Katalytische asymmetrische Ringabschnürung von Cyclooctadien-(1,5) (88)

Die bei der Darstellung des η^2-Cyclooctenylnickelkomplexes 15 aus Bis[Cyclooctadien-(1,5)]nickel(0) (14) und Trifluormethansulfonsäure beobachtete Umwandlung des verdrängten Cyclooctadiens

zum Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (19) regte dazu an, optisch aktives 19 auf einem katalytischen Weg zu synthetisieren. Als brauchbarer Kontakt erweist sich wiederum der aus $(COD)_2Ni(0)$, Trifluormethansulfonsäure und (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan in molarem Verhältnis 1,0 : 1,0 : 1,1 erzeugte Nickelkomplex. Die Umsetzung von 88 an diesem Katalysator bei -10°C führt nach 10 Stunden zu einer mit hoher Produktselektivität verlaufenden Cyclisierung, wobei als Produkt mit 80 % Ausbeute der Bicyclus 19 entsteht.



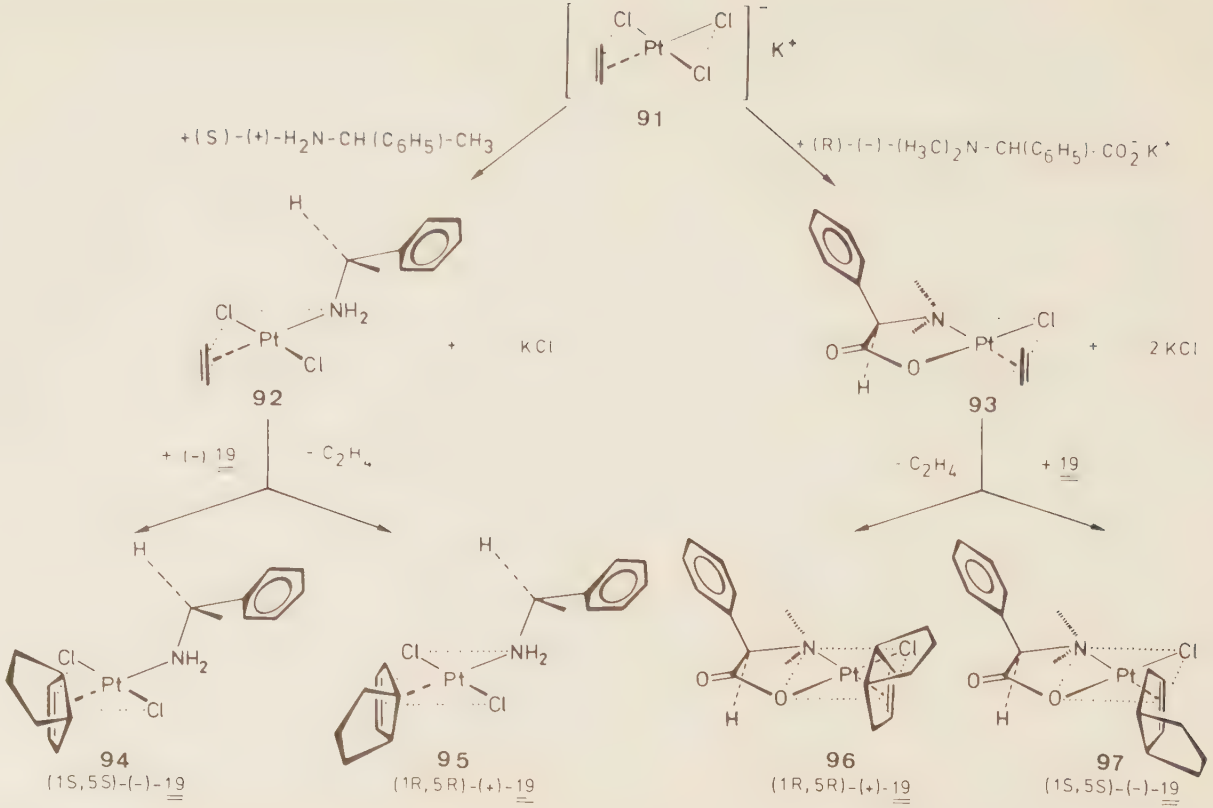
88 89 90 19

Schema 13: Katalytische Bildung von Bicycloocten 19 aus Cyclooctadien-(1,5) (88)

Das durch präparative Gaschromatographie isolierte 19 mit einem $[\alpha]_D^{23} = -14,7^{\circ}$ (unverdünnt) wird aufgrund seiner spektroskopischen Daten (IR, ^{1}H-NMR, MS) charakterisiert. Der wahrscheinliche Bildungsmechanismus ist in Schema 13 skizziert.

6.1. Bestimmung der optischen Reinheit und der absoluten Konfiguration von (-)-19

Die stereochemische Charakterisierung von (-)-19 erwies sich anfangs als problematisch. Der vielfach bewährte ozonolytische Abbau führte zu keinem stabilen Derivat, welches auf Verbindungen bekannter optischer Reinheit und Konfiguration zurückzuführen wäre.



Schema 14: Stereochemische Charakterisierung des optisch aktiven cis-Bicyclo[3.2.0]octen-(2) (19). Die stereochemische Zuordnung bezieht sich lediglich auf das komplexierte Olefin.

Als geeigneter dagegen stellte sich die Überführung von (-)-19 in diastereomere Molekülkomplexe des Platins heraus, mit deren Hilfe schließlich eine stereochemische Zuordnung durch spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen gelang. Der eingeschlagene Weg ist in Schema 14 illustriert.

Wird eine Lösung der äquimolaren Mengen des trans-Dichloro(η^2-ethylen)platinat(II) (92)[63] und des katalytisch gewonnenen Olefins (-)-19 in Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt, erhält man nach 20-stündiger Reaktionszeit und anschließender Chromatographie an Kieselgel ein Gemisch der beiden diastereomeren Platinkomplexe 94 und 95, welches mit 83 %-iger Ausbeute als gelbes in Lösung lichtempfindliches Öl anfällt und auch mittels gängiger Methoden nicht in die einzelnen Komponenten getrennt werden kann.

Die Bestimmung der Enantiomereneinheit von (-)-19 über das Verhältnis der diastereomeren Komplexe 94 und 95 durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie scheiterte einerseits an der Komplexität des Spektrums und andererseits am Fehlen geeigneter Monitorprotonen. Wesentlich besser geeignet dagegen ist das bei 0°C aufgenommene ^{13}C-NMR-Spektrum.

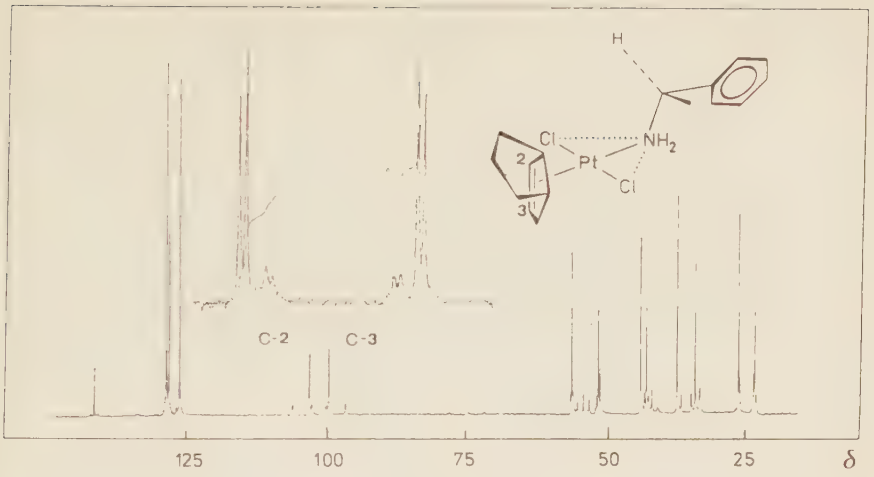


Abb. 6: $^{13}C-\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Gemisches der diastereomeren Platinkomplexe 94 und 95

In dem für komplexierte sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome typischen Absorptionsbereich zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum eine Aufspaltung von 3,3 bzw. 3,5 Hz für die Signale der Kohlenstoffkerne C-3 bzw. C-2 bei δ = 99,8 und 104,4 ppm. Die Integration der beiden Signalgruppen ergibt für (-)-19 ($[\alpha]$ = -14,7°) eine enantiomere Reinheit von 13,1 %. Somit beträgt die maximale spezifische Drehung $[\alpha]_D^{23}$ = -112,2° (unverdünnt). Die Signallagen der übrigen Kohlenstoffkerne stehen ebenfalls mit den in den Formeln 94 und 95 angegebenen Strukturen in Einklang (s. VIII.2.).

Im IR-Spektrum ist außer den Banden bei 3235 und 3190 cm^{-1} für die N-H-Valenzschwingungen die Absorption der C=C-Valenzschwingung bei 1520 aussagekräftig.

Ein Massenspektrum ist wegen der thermischen Labilität der Verbindung nicht zu erhalten. Die Werte einer Elementaranalyse stehen in guter Übereinstimmung mit der Summenformel.

Spaltbare kristalline diastereomere Platinkomplexe der Verbindung 19 lassen sich offensichtlich auf dem beschriebenen Weg nicht darstellen. Daher wurde ein von E. Gil-Av eingeführtes Verfahren ausprobiert, bei dem man Chloro[η^2-ethylen]-[(R)-(-)-N,N-dimethylphenylglycinato-O,N]-platin(II) (93) mit chiralen Olefinen umsetzt und die entstehenden Diastereomeren durch Hochleistungsflüssigchromatographie auftrennt[64].

Bei der Umsetzung des Platinkomplexes 93 mit der äquimolaren Menge (-)-19 in Methylenchlorid bilden sich zu 96 % die beiden Diastereomere 96 und 97 im Verhältnis 10 : 13, die nach der oben erwähnten Methode durch Eluieren mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Heptan, Methylenchlorid und n-Propanol an LiChrosorb getrennt werden[+]. Nach Abziehen des Lösungsmittels und anschliessender Kristallisation aus n-Propanol kann nur reines 96 in Form gelber Nadeln erhalten werden, die sich ab 178°C zersetzen, ohne zu schmelzen. Da nur wenige aber gut ausgebildete Kristalle existieren, wird durch eine Röntgenstrukturanalyse die in Abb. 7 wiedergegebene Struktur ermittelt[65].

[+] Herrn Dipl.-Chem. J. Köhler sei für die Überlassung des Ausgangskomplexes 93 und die chromatographische Trennung der Diastereomeren 96 und 97 gedankt.

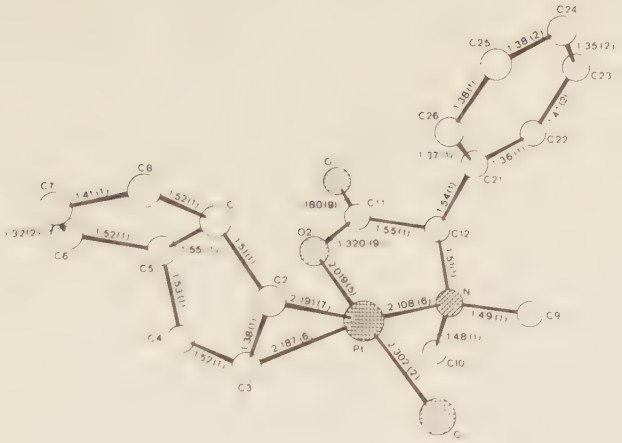


Abb. 7: Röntgenographisch ermittelte Struktur des Platinkomplexes 96

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt das Vorliegen eines quadratisch-planaren Platinkomplexes, in dem das Olefin transständig zum koordinierten Amin des Aminosäurerestes angeordnet ist. Die Abstände und Winkel des komplexgebundenen Olefins entsprechen den Werten, die für derartige Kohlenwasserstoffe erwartet werden, wobei die etwas als zu kurz gefundene Bindung zwischen C-6 und C-7 auf die hohe thermische Bewegung dieses Molekülteils zurückzuführen ist. Weiterhin liefert die Röntgenstrukturanalyse die absolute Konfiguration des komplexierten rechtsdrehenden Enantiomeren von 19 als (1R,5R).

V. Versuch zur Deutung der asymmetrischen Induktion anhand eines Modells des verwendeten optisch aktiven Nickel-Phosphan-Katalysators

Wenn das für die asymmetrische Induktion verantwortliche chirale Zentrum, dessen Konfiguration bekannt sein muß, dem prochiralen oder bei meso-Verbindungen dem chiralen Zentrum benachbart ist, läßt sich die absolute Konfiguration der gebildeten Moleküle voraussagen. Diese Voraussage kann man im vorliegenden Fall durch Untersuchungen an Modellen des optisch aktiven Katalysatorkomplexes treffen. Durch eine Analyse der Modelle läßt sich feststellen, mit welcher diastereotopen Seite das Substrat am Katalysatorkomplex gebunden werden muß, damit möglichst geringe sterische Hinderungen auftreten. Gleiches gilt für Bewegungen des komplex gebundenen Substrats, die Voraussetzung für das Eintreten einer Reaktion sind. Schließlich sind die sterischen Verhältnisse im Komplex nach den einzelnen Reaktionsschritten zu untersuchen, wobei wiederum ein Minimum sterischer Hinderung vorliegen sollte. Der in diesem Sinne optimale Weg sollte dann zu dem Produkt führen, das experimentell als das bevorzugte gefunden wird.

Im folgenden wird versucht, an einem Modell eine Beziehung zwischen der Konfiguration des mit (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan modifizierten Nickelkatalysators und der Konfiguration der optisch aktiven Reaktionsprodukte herzustellen. Als Basis für diese Korrelationsversuche dient die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur des η^3-Pentenyl{bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan}methylnickel-Komplexes (98)[46].

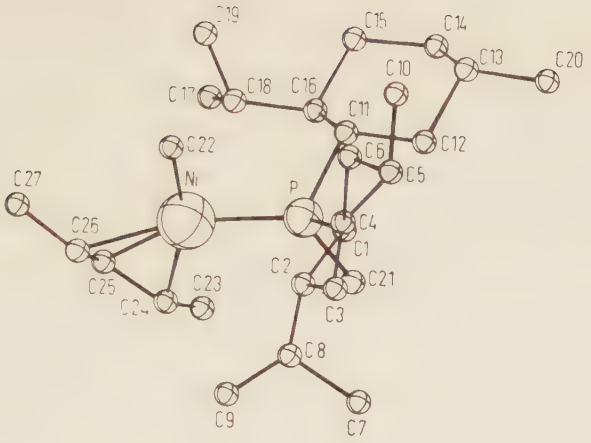
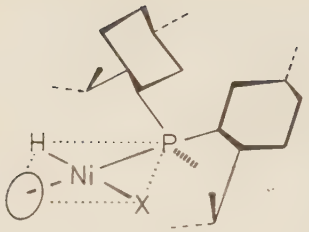


Abb. 8: Röntgenographisch ermittelte Struktur des Nickelkomplexes 98

In diesem Komplex sind die Kohlenstoffatome C-22, C-26 und C-24 sowie das Phosphoratom annähernd quadratisch-planar an das Nickelzentrum koordiniert. Die beiden Menthylreste sind propellerartig um das Phosphoratom angeordnet und stehen mit ihren Längsachsen nahezu im rechten Winkel zueinander. Betrachtet man den Komplex in Richtung der Nickel-Phosphor-Bindung, so ist erkennbar, daß sich die Isopropylgruppe eines Menthylrestes in unmittelbarer Nähe des Nickelatoms befindet, während der Raum unterhalb der Komplexebene relativ frei bleibt. Bei derartiger Betrachtung muß berücksichtigt werden, daß die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur nur einen Zustand des Komplexes wiederspiegelt, der jedoch für die in Lösung vorliegende Konformation repräsentativ sein könnte. Aufgrund dieses Befundes und der unter IV.1. bereits gemachten Annahmen wird für die katalytisch aktive Spezies die Struktur 99 postuliert.



= freie Koordinationsstelle

99

Im folgenden wird versucht, eine Beziehung zwischen der Konfiguration des bei den Cyclisierungsreaktionen bevorzugt gebildeten Stereoisomeren und der Konfiguration des optisch aktiven Phosphankomplexes 99, der bei der asymmetrischen Katalyse als Hilfsreagens dient, herzustellen. Da in den Ausgangsmaterialien verschiedene Einfachbindungen vorliegen, um die Rotationen in der Molekel erfolgen können, muß man sich zunächst über die wahrscheinlichste Konformation klar werden. Das Substratmolekül wird so orientiert, daß die Lage aller Substituenten nach Möglichkeit ekliptisch ist. Der Angriff des Katalysatormoleküls erfolgt dann von der sterisch am wenigsten gehinderten Seite der Doppelbindung und determiniert bereits in diesem Stadium die Konfiguration des resultierenden Produktes.

Dieses Konzept wird nun angewandt, um die Konfiguration der bei den katalytischen Reaktionen im Überschuß gebildeten Stereoisomeren aufzuklären, und wird in den Schemen 15 und 16 an zwei Beispielen veranschaulicht.

Im Falle der katalytischen Cyclisierung der meso-Verbindung cis-1,2-Divinylcyclobutan (35) besitzt der Katalysatorkomplex 99 zwei verschiedene Angriffsmöglichkeiten. Der Angriff der an das (R)-konfigurierte Kohlenstoffatom gebundenen vinylischen Doppelbindung führt zu dem sterisch günstigen Ausgangskomplex 100 mit einer Konformation, in der die größeren Gruppen (Cyclobutyl, Menthyl) sich auf entgegengesetzten Seiten der Koordinationsebene befinden. Eine Drehbewegung des komplexierten Substrats im Uhrzeigersinn um die Olefin-Nickel-Achse führt zu der Anordnung 101 mit einer zur Ni-H-Bindung syn-planar orientierten Doppelbindung, aus der durch Insertion und gleichzeitige intramolekulare Koordinierung der zweiten vinylischen Doppelbindung der Vinylcyclobutylkomplex 102 hervorgeht, dessen Geometrie sich wiederum durch eine sterisch begünstigte anti-Lage der sterisch anspruchsvolleren Gruppen auszeichnet. Schließlich kommt es über die Zwischenstufe 103 unter dem Einfluß des im Überschuß vorliegenden Olefins 35 zur intramolekularen syn-Addition des Nickelalkylrestes an die bereits komplexierte Doppelbindung und Ausbildung eines Alkyl-Olefin-Nickelkomplexes 104, aus dem im Zuge einer ß-H-Eliminierung das Produkt 39 mit (1R,5R)-Konfiguration sowie der für den nächsten Katalysecyclus bereite Komplex 100 freigegeben werden.

Der alternative Angriff des Katalysatormoleküls 99 an der am (S)-konfigurierten Kohlenstoffzentrum gebundenen vinylischen Doppelbindung ergibt den Komplex 105, dessen Bildung durch sterische Wechselwirkungen des Cyclobutanringes mit der Isopropylgruppe des Menthylrestes benachteiligt wird. Auch die im weiteren

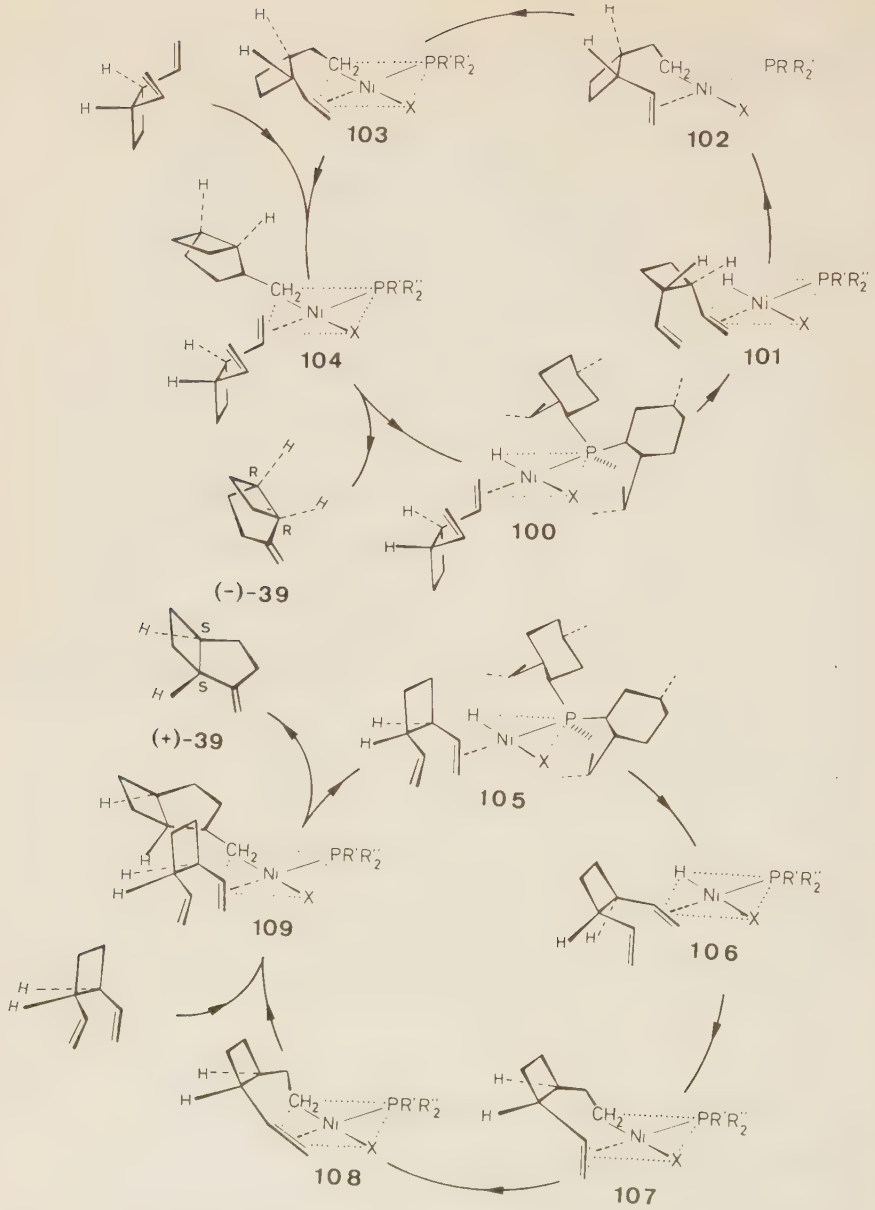


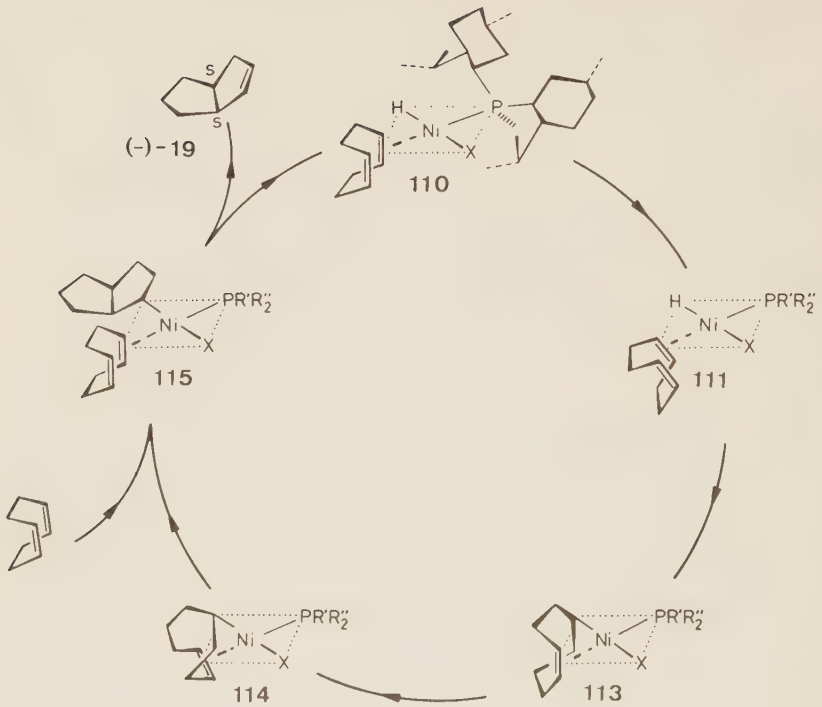
Abb. 15: Synthesecyclen für die Bildung von optisch aktivem 39

Verlauf des katalytischen Prozesses gebildeten Zwischenkomplexe 106, 107, 108 und 109 besitzen Konformationen, die durch starke sterische Hinderungen der in der Nickelsphäre befindlichen Gruppen charakterisiert sind. Der aus diesem Katalysecyclus hervorgehende Bicyclus 39 ist an beiden chiralen Kohlenstoffatomen (S)-konfiguriert. Da dieser Weg in Richtung zu 39 der weniger begünstigte ist, sollte während der katalytischen Reaktion bevorzugt 39 mit (1R,5R)-Konfiguration gebildet werden. Dieser Befund stimmt in der Tat mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Vollzieht man analoge Modellbetrachtungen an den übrigen Divinylverbindungen 48, 63 und 76, so gelangt man zu den Cyclisierungsprodukten 54, 70 und 79, die ebenfalls eine mit den Experimenten übereinstimmende (R)-Konfiguration an den Asymmetriezentren der im Überschuß gebildeten Enantiomeren ergeben.

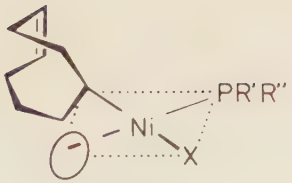
Eine davon abweichende Konfiguration resultiert aus der katalytischen Ringabschnürung des Cyclooctadien-(1,5) (88).

Die Reaktion nimmt ihren Ausgang vom Komplex 110, der durch Anlagerung des Diens 88 an den Katalysatorkomplex 99 entsteht. Von zwei Koordinationsmöglichkeiten des Olefins 88 ist diejenige die sterisch günstigere, bei der die CH_2-Gruppen des Cyclooctadienringes dem Anion X abgewandt sind. Eine Drehung des komplex gebundenen Olefins gegen den Uhrzeigersinn um die Olefin-Nickel-Achse ergibt die Anordnung 111 mit einer zur Ni-H-Bindung synplanar orientierten olefinischen Doppelbindung. Aus dieser Konformation wird das Nickelhydridsystem auf die Doppelbindung



Schema 16: Katalysecyclus für das bevorzugt gebildete (1S,5S)-19

übertragen. Dieser Reaktionsakt entspricht formal einer Insertion der C=C-Doppelbindung in die Ni-H-Bindung und führt zur Bildung eines Cyclooctenylnickelkomplexes 112 mit einer Koordinationslücke am Nickelzentrum.



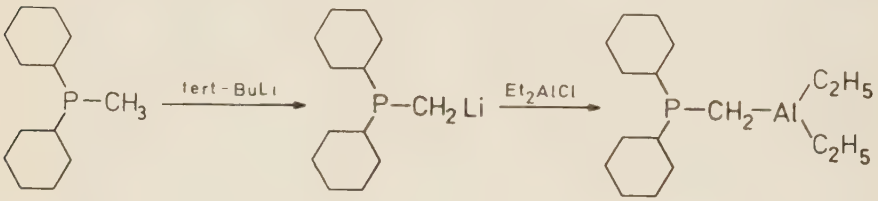
112

Nach Konformationsinversion des Achtringes wird diese Lücke intramolekular durch die Koordinierung der verbliebenen Doppelbindung unter Bildung des Nickelkomplexes 113 aufgefüllt. Dieser erfährt im weiteren Reaktionsverlauf eine Konformationsänderung zum Komplex 114, aus dem es unter dem Einfluß des überschüssigen 88 zur Ringabschnürung und Bildung der Alkyl-Olefin-Nickel-Verbindung 115 kommt. Im darauf folgenden Reaktionsschritt eliminiert 115 den (1S,5S)-konfigurierten Bicyclus 19, wobei sich die initiierende katalytische Spezies 110 wieder zurückbildet und für einen weiteren katalytischen Cyclus zur Verfügung steht. Die Konfiguration des am Modell bevorzugt gebildeten Produktes 19 stimmt wiederum mit der in einem katalytischen Versuch beobachteten überein.

Obwohl diese Modellbetrachtungen in den hier diskutierten Fällen zur Voraussagen führen, die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, ist dennoch eindringlich darauf hinzuweisen, daß diese Verfahrensweise nur unter allem Vorbehalt anzuwenden ist. In diesem Zusammenhang muß man sich darüber im Klaren sein, daß modellmäßige Vorgänge simuliert werden, die sich in der Realität durch Aktivierungsenergie-Differenzen von ca. 1 Kcal/Mol unterscheiden.

VI. Zusammenfassung

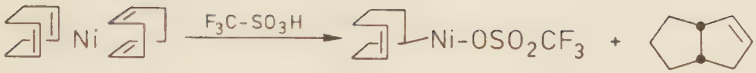
1. Die Umsetzung von Dicyclohexylmethylphosphan (10) mit einem Äquivalent tert.-Butyllithium führt in praktisch quantitativer Ausbeute zum Lithiumdicyclohexylphosphinomethanid (11), welches durch Reaktion mit der äquimolaren Menge Diethylaluminiumdichlorid in das Dicyclohexylphosphinodiethylaluminamethan (12) umgewandelt werden kann.



10 11 12

Der genaue molekulare Aufbau von 12 wird durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Nach ihr liegt 12 dimer vor unter Ausbildung einer cyclischen Struktur mit zwei intramolekularen koordinativen Phosphor-Aluminium-Bindungen. Ein Austausch der Ethylgruppen gegen Chlor sowie die Synthese eines katalytisch aktiven 1,0 : 1,0-Adduktes mit η^3-Allylnickelchlorid sind jedoch nicht realisierbar.

2. Bei der Reaktion von $(COD)_2Ni(0)$ (13) mit Trifluormethansulfonsäure bildet sich unter Abspaltung einer Formeleinheit COD-(1,5), welches sofort zu cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (19) isomerisiert, ein monomerer Nickelperfluoralkansulfonatkomplex 15.



13 15 19

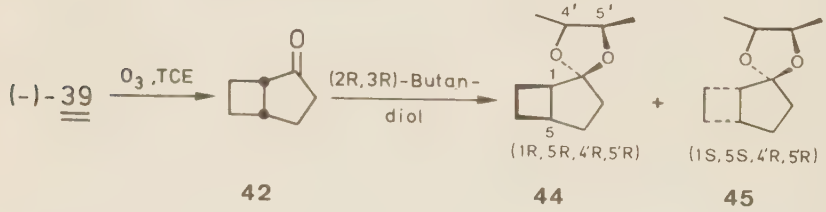
^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen auf einen Cyclooctenylnickelkomplex mit einer σ,π-Bindungsbeziehung des koordinierten Kohlenwasserstoffs hin, d.h., dieser Ligand ist sowohl durch eine σ-Ni-C-Bindung als auch über die π-Elektronen einer C=C-Bindung an das Nickelatom komplexiert. 1,0 : 1,1 -Addukte dieser Verbindung mit optisch aktiven Phosphanen als Induktoren erweisen sich als hoch produktselektive Katalysatoren bei asymmetrischen Reaktionen von 1,5- bzw. 1,6-Dienen zu cyclischen Produkten.

3. Optisch aktives cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39) wird an optisch aktiven Nickelhydridkatalysatoren durch Cyclisierung von cis-1,2-Divinylcyclobutan (35) mit einer enantiomeren Reinheit bis zu 35,6 % erhalten.

35 39

Die Regioselektivität dieser Reaktion hängt entscheidend von der Art der an das Nickelzentrum koordinierten induzierenden Phosphane, aktivierender Anionen sowie von den Reaktionsbedingungen ab. Die beobachteten Effekte werden im Allgemeinen Teil unter 2.2. bis 2.5. diskutiert.

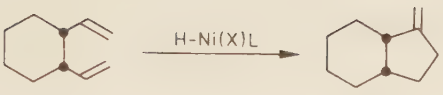
Der Enantiomerenüberschuß wird gaschromatographisch aus dem Verhältnis zweier diastereomerer Ketale 44 und 45 des durch oxidativen Abbau gewonnenen bicyclischen Ketons 42 mit optisch reinem (2R,3R)-(-)-Butandiol ermittelt.



42 44 45

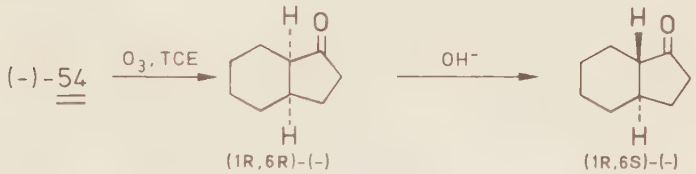
Die absolute Konfiguration von (-)-39 ergibt sich zu (1R,5R) aus dem Vergleich des CD-Spektrums des korrespondierenden Ketons (-)-42 mit dem des bekannten (2R,3R)-(-)-Dimethylcyclopentanons sowie aus dem Vorzeichen des Cotton-Effektes unter Anwendung der Oktantenregel.

4. Die katalytische Cyclisierung von cis-1,2-Divinylcyclohexan (48) an einem chiralen Nickelkatalysator führt zu optisch aktivem cis-7-Methylidenbicyclo[4.3.0]nonan (54) mit einem Enantiomerenüberschuß von 23 %.

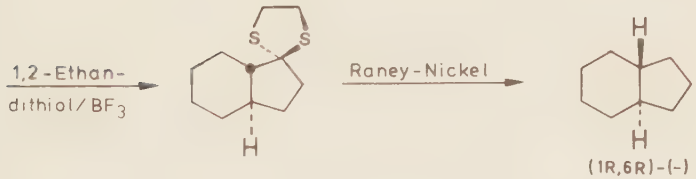


48 54

Die stereochemische Zuordnung von (-)-54 erfolgt nach einem stereospezifischen Abbau durch Korrelation mit dem bekannten, optisch reinen (1R,6R)-(-)-Bicyclo[4.3.0]nonan (58).



55 56



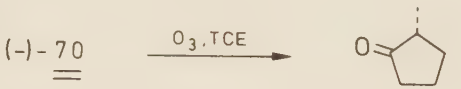
57 58

Dazu wird (-)-54 durch Ozonolyse in das cis-Keton (-)-55 übergeführt, welches basenkatalysiert zum trans-Keton (-)-56 epimerisiert. Das aus (-)-56 und Ethandithiol synthetisierte Thioketal ergibt nach Reduktion mit Raney-Nickel das linksdrehende trans-Hydrindan 58. Aus dem Vergleich mit (-)-58 folgt für (-)-54 die absolute Konfiguration (1R,6R).

5. Die katalytische Cyclisierung von Heptadien-(1,6) (63) am chiralen Nickelhydridkatalysator führt zum optisch aktiven 1-Methyl-2-methylidencyclopentan (70) mit einer optischen Reinheit von 16,9 %.

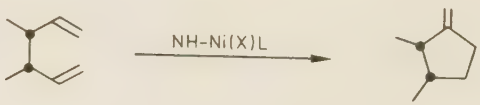
63 70

Die Konfiguration und der Enantiomerenüberschuß werden nach Ozonolyse von (-)-70 durch Korrelation mit dem bekannten (2R)-(-)-2-Methylcyclopentan-1-on (71) bestimmt.



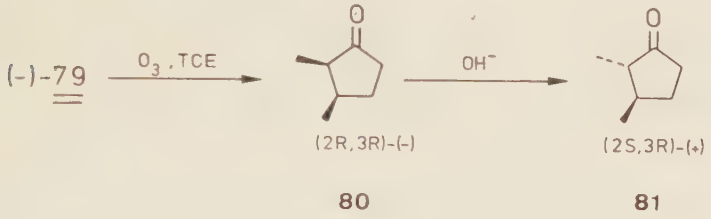
(2R)-(-)
71

6. Optisch aktives cis-1,2-Dimethyl-3-methylidencyclopentan (79) wird durch katalytische Cyclisierung von meso-3,4-Dimethylhexadien-(1,5) (76) am chiralen Nickelhydridkontakt mit einer enantiomeren Reinheit von 14,5 % erhalten.



76 79

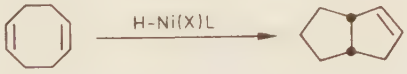
Die stereochemische Charakterisierung von (-)-79 gelingt durch Vergleich mit dem trans-Keton 81, das durch Ozon-Oxidation des Olefins (-)-79 und anschließende basenkatalysierte Äquilibrierung des gebildeten cis-Ketons 80 zugänglich wird.



80 81

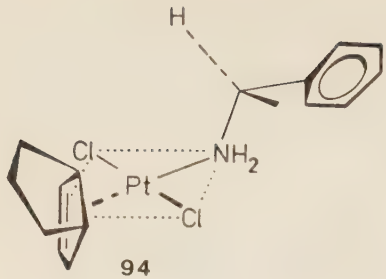
Hieraus ergibt sich für (-)-79 die (2R,3R)-Konfiguration.

7. Cyclooctadien-(1,5) (88) wird am chiralen Nickelkatalysator mit hoher Produktselektivität zu optisch aktivem cis-Bicyclo-[3.3.0]octen-(2) (19) mit einer optischen Reinheit von 13,1 % umgewandelt.

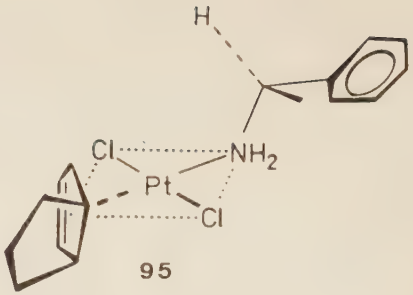


88 19

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses gelingt ^{13}C-NMR-spektroskopisch über das Verhältnis zweier diastereomerer Platinkomplexe 94 und 95.

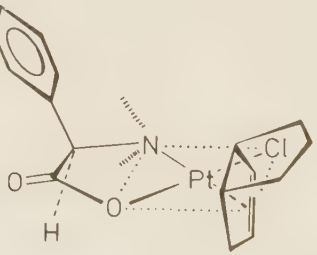


94



95

Eine Racematenspaltung von 19 läßt sich mittels HPLC über diastereomere Platinkomplexe des (R)-(-)-N,N-Dimethylphenylglycins realisieren. Aus der röntgenographisch ermittelten Struktur des Komplexes leitet sich für das komplexierte rechtsdrehende Enantiomere die (1R,5R)-Konfiguration ab.



96

8. Die absolute Konfiguration der im Überschuß gebildeten Enantiomeren hängt offensichtlich mit der Konfiguration des optisch aktiven Katalysators sowie der im Katalysecyclus gebildeten Katalysator-Substrat- und Zwischenkomplexe zusammen. Es wird versucht, die experimentellen Ergebnisse anhand von Modellbetrachtungen zu erklären.

Experimenteller Teil

I. Allgemeine Methoden

1. Verwendete Meßgeräte

Schmelzpunkte: Alle Schmelzpunkte wurden im Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli (Modell 510) der Firma Büchi bestimmt, die Werte sind korrigiert.

Dichten: Sämtliche Dichtebestimmungen wurden in einem thermostatisierbaren 1-ml-Pyknometer durchgeführt.

Brechungsindices: Die Messung der Brechungsindices erfolgte mit dem Abbe-Refraktometer der Firma Zeiss.

Infrarotspektren: Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin Elmer-Spektrometer (Modell PE 125) aufgenommen. Bei der Angabe der Absorptionsbanden bedeuten: ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, br = breit und sch = Schulter.

Absorptionsspektrum: Zur Messung der Extinktion im sichtbaren und ultravioletten Bereich diente das Cary-Spektralphotometer (Modell 14). Die Angaben der Banden entsprechen denen der IR-Spektren.

Kernresonanzspektren: Die ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektren (80, 400 bzw. 32 MHz) wurden an einem WP-80- bzw. HX-400-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als internem bzw. auf 80-proz. Phosphorsäure als externem Standard. Die ^{13}C-NMR-Daten wurden an einem XL-100-Spektrometer der Firma Varian und TMS als Standard erhalten.

Die Multiplizität der Signalaufspaltung ist durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: m = Multiplett, q = Quartett, t = Triplett, d = Dublett und s = Singulett. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben.

Massenspektren: Die Elektronenstoß-Massenspektren wurden bei 70 eV mit den Varian-MAT-Geräten CH 5 und CH 7 gemessen. Die eingeklammerten Prozentzahlen geben die jeweiligen relativen Intensitäten der Peaks bezogen auf den Basispeak an.

Drehwerte: Die Drehwerte der optisch aktiven Verbindungen wurden mit einem Digitalpolarimeter (Modell 241) der Firma Perkin Elmer mit Licht von der Wellenlänge der Natrium-D-Linie ermittelt.

CD-Spektren: Zur Aufnahme der CD-Spektren (in Pentan) benutzte man das J 20-Spektropolarimeter der Firma Jasco. Sie beziehen sich auf 100-proz. optische Reinheit der gemessenen Substanzen.

Elementaranalysen: Die Substanzen wurden im analytischen Labor des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung bzw. der Firma Dornis und Kolbe in Mülheim analysiert.

Ozonolysen: Olefinische Doppelbindungen wurden ozonolytisch mit dem Ozongenerator OZ-1 der Firma Fischer gespalten. Das Ozon leitete man bei $-78^{\circ}C$ bis zur Blaufärbung der Reaktionsmischung ein.

Molekulargewichtsbestimmungen: Zur Bestimmung des Molekulargewichts ermittelte man die Schmelzpunkterniedrigung ΔT einer benzolischen Lösung der betreffenden Verbindung mit einem Beckmann-Thermometer. Das Molekulargewicht ergab sich nach:

$$MG = \frac{5{,}07 \times 10^3}{\Delta T} \cdot \frac{\text{Einw. Substanz (g)}}{\text{Einw. Benzol (g)}}$$

Allgemeine Hinweise: Die meisten Versuche wurden aufgrund der Sauerstoff- bzw. Feuchtigkeitsempfindlichkeit der verwendeten Substanzen unter Argon durchgeführt[67]. Die verwendeten Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Ether, Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran) wurden über Calciumchlorid und Natriumdraht vorgetrocknet und unter Argon in Umlaufdestillationsapparaturen über Natrium-Kalium-Legierung destilliert. Chlorbenzol, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wurden über P_4O_{10} getrocknet und anschließend unter Schutzgas abdestilliert. Andere Lösungsmittel, wie Aceton und Pyridin, wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert und aufbewahrt[68].

Hinweise zur Durchführung der katalytischen Reaktionen: Die katalytischen Versuche wurden unter Standardbedingungen durchgeführt. Ein 0,5-l-Vierhalskolben wurde mit einem KPG-Rührer mit Magnetkupplung, einem Tropftrichter und einem Claisenaufsatz mit Innenthermometer und Schwanzhahn versehen. Die Apparatur wurde mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon gefüllt. In die so vorbereitete Apparatur brachte man 100 ml Lösungsmittel und eine definierte Menge Substrat ein, kühlte das Gemisch auf die Reaktionstemperatur ab und tropfte unter Rühren innerhalb von 20 Minuten 25 ml einer vorgekühlten Katalysatorlösung hinzu. Zur Beendigung der Reaktion wurde der Kolben kurz evakuiert und mit gasförmigem Ammoniak gefüllt. Anschließend kondensierte man im Hochvakuum und einer maximalen Badtemperatur von 50°C alle flüchtigen Bestandteile ab. Aus dem Kondensat wurde an einer 50-cm-Füllkörperkolonne (Glaswendeln, Ø = 1,5 mm) mit Rückflußteiler

sorgfältig das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand präparativ gaschromatographisch getrennt. Die optische Ausbeute P chemisch reiner Proben wurde mit Hilfe der Beziehung

$$P \ \% = \frac{[\alpha]_D \cdot 100\ \%}{[\alpha]_{D\ max.}}$$

berechnet, wobei $[\alpha]_D$ der spezifische Drehwert des teilweise racemisierten Gemisches und $[\alpha]_{D\ max.}$ den spezifischen Drehwert des reinen Enantiomeren repräsentieren[60]. Die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren wurde durch die Umsatzzahl UZ_t, d.h. die mMol Produkt, die pro mMol Katalysator während der Reaktionszeit gebildet werden, charakterisiert[47]. Die angegebenen Ausbeuten bezog man stets auf umgesetztes Edukt.

II. Chromatographische Methoden

Gaschromatogramme: Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit Varian (Modelle 1400, 2700, 3700)- und Packard (Modell 427)-Geräten aufgenommen. Bei den angegebenen Analysenwerten handelt es sich stets um Flächenprozente. Die Ausbeuten wurden aus ihnen ohne Berücksichtigung von Responsfaktoren ermittelt. Die Analysenbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

	A	B	C	D	E	F
GC 1	OV 101	Silikonöl	78 m Ø 0,25 mm	60-200	H_2(1,15)	FID
GC 1a	OV 101	Silikonöl	50 m Ø 0,25 mm	100-280	H_2(1,00)	FID
GC 2	PPG	Polypropylenglykol	36 m Ø 0,25 mm	90	N_2(1,00)	FID
GC 3	OS 138	Polyphenylether	50 m Ø 0,25 mm	120	H_2(0,70)	FID
GC 4	CW 20M	Carbowax	60 m Ø 0,25 mm	70-250	N_2(1,00)	FID
GC 5	TCEP		100 m Ø 0,25 mm	80	N_2(2,50)	FID
GC 6	S	Squalan	87 m Ø 0,25 mm	20-100	H_2(1,05)	FID
GC 7	Porapak		2,0 m	100-200	He $\frac{15\ ml}{min}$	FID

Tabelle 5: GC-Analysenbedingungen; A = Bezeichnung der Säule, B = stationäre Phase, C = Dimension der Säule, D = Temperatur ^{o}C , E = Trägergas und Druck bar , F = Detektor

Präparative Gaschromatographie: Die präparativ-gaschromatographischen Trennungen wurden mit modifizierten HPG 402-Geräten der Firma Hupe und Busch durchgeführt. Als Trägermaterial diente stets Chromosorb-P der Firma Merck. Die Trennbedingungen sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt.

	A	B	C	D	E	F
PGC 1	SF 96	Sili-konöl	6 m Ø 40 mm	100	N_2(700)	FID
PGC 1a	SF 96	Sili-konöl	6 m Ø 40 mm	100	N_2(750)	FID
PGC 1b	SF 96	Sili-konöl	6 m Ø 40 mm	100	N_2(800)	FID
PGC 1c	SF 96	Sili-konöl	6 m Ø 40 mm	100	N_2(850)	FID
PGC 1d	SF 96	Sili-konöl	6 m Ø 40 mm	120	N_2(850)	FID
PGC 1e	SF 96	Sili-konöl	6 m Ø 40 mm	50	N_2(900)	FID
PGC 2	S	Squalan	8 m Ø 20 mm	110	N_2(750)	FID
PGC 3	OV 101	Sili-konöl	6 m Ø 20 mm	140	N_2(420)	FID
PGC 4	DC 550	Sili-konöl	4,5 m Ø 12 mm	100	N_2(90)	FID
PGC 5	SE 30		6 m Ø 20 mm	60	N_2(400)	FID
PGC 6	M 87	Glykol-ether	6 m Ø 8 mm	30	N_2(550)	FID
PGC 7	PPG	Polypro-pylen-glykol	4 m Ø 40 mm	130	N_2(500)	FID

Tabelle 6: PGC-Analysenbedingungen; A = Bezeichnung der Säule, B = stationäre Phase, C = Dimension der Säule, D = Temperatur ^{o}C , E = Trägergas und Strömungsgeschwindigkeit ml/min , F = Detektor

Säulenchromatographie: Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Merck (Korngröße 0,05-0,2 mm) verwendet, das man im Laufmittel aufschlämmte.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie: Die flüssigkeitschromatographische Trennung wurde mit dem Liquid-Chromatographen LiChrosorb Si 60 (Modell 5000) der Firma Varian realisiert. Man verwendete eine gepackte Edelstahlsäule (Länge 250 mm, Durchmesser 3,8 mm) der Firma Merck. Als mobile Phase diente eine Lösung aus n-Heptan, Methylenchlorid und n-Propanol in einem Mischungsverhältnis von 60 : 39 : 1. Die Säule wurde mit jeweils 20 µl einer 30 %-igen Lösung des Produktgemisches in Methylenchlorid belastet. Es wurde mit einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm detektiert.

III. Synthese der Ausgangsverbindungen und Schlüsselbausteine

1. Ausgangsverbindungen und deren Darstellung

Bis[1,5-cyclooctadien]-nickel(0) (13) wurde aus Nickelethylat und COD-(1,5) durch Reduktion mit Triethylaluminium in Anwesenheit von Butadien-(1,3) in Toluol erhalten[71].

η^3-Allylnickelchlorid stellte man nach G. Wilke et al.[11] aus Allylchlorid und $(1,5\text{-COD})_2Ni(0)$ in Ether bei -10°C dar.

Ethylaluminiumdichlorid wurde in einer Komproportionierungsreaktion aus Ethylaluminiumsesquichlorid und Aluminiumchlorid bei 190°C synthetisiert und aus Pentan umkristallisiert[72].

Methyllithium erhielt man durch Umsetzung einer etherischen Lithiumsandsuspension mit Methylchlorid bei -25°C[73].

tert.-Butyllithium wurde durch Reaktion von Lithiumsand mit tert.-Butylchlorid in Pentan als Lösungsmittel dargestellt[74].

Triphenylmethylenphosphoran wurde durch Umsetzung von Triphenylphosphan und Methylbromid zum Phosphoniumbromid und anschließende Dehydrobromierung mit Natriumamid in benzolischer Suspension gewonnen[75].

(3R,4S)-3,4-Dimethylhexadien-(1,5) konnte in 20 %-iger Ausbeute durch Kupplung von Crotylmagnesiumchlorid und 3-Chlorbuten-(1) in Ether bei -10°C erhalten werden. Das bei dieser Reaktion ebenfalls gebildete racemische 3,4-Dimethylhexadien-(1,5) wurde präparativ gaschromatographisch abgetrennt.

2. (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan

a) (-)-(1R,3R,4S)-Menthylchlorid

Zu einer Lösung von 1362,7 g (10,0 mol) Zinkchlorid in 980 ml konz. Salzsäure wurden unter Rühren bei 0-5°C 468 g (3,0 mol) optisch reines (-)-Menthol portionsweise zugegeben. Anschließend ließ man das heterogene Gemisch über Nacht bei 36°C nachrühren. Nach dem Abkühlen trennte man beide Phasen und extrahierte die wäßrige dreimal mit jeweils 100 ml Petrolether (Sdp. 40-60°C). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat entsäuert, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel getrennt. Den Rückstand kristallisierte man dreimal aus Pentan bei -78°C um und fraktionierte ihn im Wasserstrahlpumpenvakuum (vgl. Lit.[76]).

Ausbeute: 378 g (72 %)

Reinheit GC-5: 99,6 %

Sdp. 104°C/23 mbar

$[\alpha]_D^{21}$ = -52,6° (unverdünnt)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 0,75 (3 H, d, CH_3 an C-1), 0,88 (6 H, d, CH_3 an C-8), 0,96-1,94 (6 H, m, H an C-2, C-5, C-6), 2,31 (2 H, m, H an C-1 und C-8), 3,71 (1 H, m, H an C-3)

b) (+)-(1R,3R,4S)-Menthyllithium

(+)-Menthyllithium stellte man nach der Methode von W.H. Glaze und Ch.M. Selman[66] durch langsames Zutropfen von 262 g (1,5 mol) (-)-Menthylchlorid in eine Suspension von 27,7 g (4,0 mol) Lithiumsand in 1,6 l Pentan dar. Nach dem Abfiltrieren vom nicht umgesetzten Lithium und gebildeten Lithiumchlorid wurde die erhaltene Lösung direkt für die weitere Reaktion eingesetzt.

c) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]chlorophosphan

1,3 mol (+)-Menthyllithium in 1,5 l Pentan wurden innerhalb von 6 Stunden zu einer auf -50°C gekühlten und gerührten Lösung von 88,6 g (650,0 mmol) Phosphortrichlorid in 250 ml Pentan getropft. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach Stehenlassen über Nacht destillierte man bei Normaldruck das Lösungsmittel und anschließend die übrigen flüchtigen Anteile im Hochvakuum und einer Siedetemperatur von 106-112°C ab. Die schwerflüchtige, rasch kristallisierende Fraktion wurde zweimal aus Hexan bei -30°C umkristallisiert (vgl. Lit.[45]).

Ausbeute: 122,1 g (54 %)

Reinheit ^{31}P-NMR: 98,0 %

Schmp. 88°C

$[\alpha]_D^{23}$ = -195° (c = 4,63; Benzol)

^{31}P-NMR (32 MHz, C_6D_6, ppm): δ = 122,3 (1 P, s, P an Halogen und Alkyl)

^{1}H-NMR (80 MHz, C_6D_6, ppm): δ = 0,87 (12 H, d, CH_3 an C-8), 0,95 (6 H, d, CH_3 an C-1), 1,12-1,91 (18 H, m, Ringprotonen), 2,69 (2 H, m, isoprop. Protonen)

d) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan

Zu 69,1 g (201 mmol) (-)-Dimenthylchlorophosphan in 400 ml Ether wurden bei -20°C 170 ml einer 1,2 molaren etherischen Methyllithium-Lösung getropft. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur kommen und rührte sie über Nacht nach. Anschließend fügte man vorsichtig 200 ml einer 12 %-igen Ammoniumchlorid-Lösung hinzu. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 200 ml eingeengt. Nach Stehenlassen bei -78°C kristallisierte das Phosphan in Form farbloser Prismen aus. Durch ein wiederholtes Umkristallisieren konnte das Produkt rein erhalten werden (vgl. Lit.[45]).

Ausbeute: 51,2 g (79 %)

Reinheit ^{31}P-NMR: 99 %

Schmp. 78°C

$[\alpha]_D^{22}$ = -200,6° (c = 4,12; Benzol)

^{31}P-NMR (32 MHz, C_6D_6, ppm): δ = -35,7 (1 P, s, tert.-Phosphan)

^{1}H-NMR (80 MHz, C_6D_6, ppm): δ = 0,52-1,14 (21 H, m, CH_3 an C-1, C-8 und P), 1,14-1,92 (18 H, m, Ringprotonen), 2,38 und 2,85 (jeweils 1 H, m, diastereotope Protonen an C-8)

3. Dicyclohexylphosphino-diethylalumina-methan (12)

a) Lithium-dicyclohexylphosphinomethanid (11)

43,1 g (200 mmol) Dicyclohexylmethylphosphan (10) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur zu 112 ml einer 1,9 molaren tert.-Butyllithium-Lösung in Pentan hinzugegeben. Nach 6-tägiger Reaktionszeit unter Rückfluß filtrierte man die Reaktionsmischung über eine D-4-Fritte, wusch den Niederschlag mehrmals mit Pentan und trocknete ihn anschließend im Hochvakuum.

Ausbeute: 42,6 g (97 %)

Reinheit ^{31}P-NMR: 97 %

Zers.-Punkt 231°C

$C_{13}H_{24}LiP$ (208,17) ber. C 71,54 H 11,08 Li 3,18 P 14,19

gef. C 71,54 H 11,05 Li 3,08 P 14,25

IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3046 (s, C-H), 3016 (m, C-C-Cyclohexyl), 750 (s, P-C^--Valenzschw.), 505 (s, Li-C-Valnezschw.)

^{31}P-NMR (32 MHz, d_8-THF, ppm): δ = 12,5 (1 P, s, P an CH_2^-)

^{1}H-NMR (80 MHz, d_8-THF, ppm): δ = -1,22 (2 H, s, J_{P-C-H} = 9,1, CH_2), 1,17 (22 H, m, Cyclohexyl-H)

b) Dicyclohexylphosphino-diethylalumina-methan (12)

Zur Suspension von 5,2 g (25 mmol) 11 in 50 ml Ether tropfte man 3,0 g (25 mmol) frisch destilliertes Diethylaluminiumchlorid. Nach 2 Tagen Rühren unter Rückfluß filtrierte man die Mischung über eine D-4-Fritte und extrahierte den Rückstand mit warmem Ether. Aus der etherischen Lösung kristallisierte das Produkt in Form farbloser Plättchen aus.

Ausbeute: 5,7 g (77 %)

Schmp. 161°C

$C_{17}H_{34}AlP$ (296,42) ber. C 68,89 H 11,56 Al 9,10 P 10,45

gef. C 68,76 H 11,49 Al 9,01 P 10,56

IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3035 (m, C-C-Cyclohexyl), 1396 (sch, Al-C_2H_5)

Massenspektrum: m/e = 563 (100, 592-C_2H_5), 296 (6, M^+), 239 (M^+-57), 57 (43, alkanspezifisch, entsteht durch Verzweigungseffekte), 27 (31, C_2H_3)

4. (2R,3R)-(+)-2,3-Butandiol (43)

a) (2R,3R)-(+)-Weinsäurediethylester

360,0 g (2,4 mmol) (+)-Weinsäure wurden mit 345,1 g (7,5 mol) Ethanol, etwa 5 g frisch mit Wasserstoffionen beladenem sauren Ionenaustauscher und 200 ml Chloroform versetzt und am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abschied. Danach ließ man die Reaktionsmischung abkühlen, filtrierte vom Austauscher ab und destillierte den Schlepper und überschüssiges Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wurde anschließend fraktioniert (vgl. Lit.[78]).

Ausbeute: 362,1 g (71 %)

Reinheit GC-4: 99,7 %

Sdp. 141°C/2 mbar

$[\alpha]_D^{23}$ = +7,7° (unverdünnt)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,28 (6 H, t, CH_3), 3,56 (2 H, s, OH), 4,26 (4 H, q, OCH_2), 4,51 (2 H, s, H an C-2 und C-3)

b) (4R,5R)-(+)-4,5-Bis-(ethyloxycarbonyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

Ein Gemisch aus 350,2 g (1,7 mol) (+)-Weinsäurediethylester, 296,0 g (5,0 mol) Aceton, 0,25 ml konz. Schwefelsäure und 400 ml Petrolether (Sdp. 40-60°C) wurde am Wasserabscheider unter Rückfluß 18 Tage lang erhitzt. Danach ließ man die Mischung abkühlen, neutralisierte sie durch Zugabe von festem Natriumhydrogencarbonat und destillierte vom Schlepper und nicht umgesetzten Aceton ab. Anschließend wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert (vgl. Lit.[78]).

Ausbeute: 298,6 g (74 %)

Reinheit GC-1a: 96,7 %

Sdp. 106-108°C/10^{-2} mbar

$[\alpha]_D^{24}$ = +7,6° (unverdünnt)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,28 (6 H, t, CH_3), 1,45 (6 H, s, CH_3 an C-2), 4,25 (4 H, q, CH_2O), 4,73 (2 H, s, H an C-4 und C-5)

c) (4R,5R)-(+)-4,5-Bis-(hydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

Eine Lösung von 281,2 g (1,2 mol) (+)-Bis-(ethoxycarbonyl)-dimethyl-dioxolan in 300 ml Ether wurde unter Rühren in eine Suspension von 95,0 g (2,5 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1,1 l Ether so zugetropft, daß das Lösungsmittel unter Rückfluß siedete. Anschließend rührte man die Mischung zwei weitere Stunden bei Raumtemperatur nach, kühlte sie auf 0°C ab und fügte ihr portionsweise 100 ml Essigester, 100 ml Wasser und 80 ml 4 molare Natriumhydroxid-Lösung zu. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und im Soxhlet über Nacht mit Ether extrahiert. Dann trocknete man die organischen Phasen mit Natriumsulfat, engte sie am Rotationsverdampfer ein und destillierte den Rückstand unter vermindertem Druck (vgl. Lit.[79]).

Ausbeute: 161,2 g (89 %)

Reinheit GC-4: 98,5 %

Sdp. $88^{o}C/10^{-3}$ mbar

$[\alpha]_D^{23} = 4,2^{o}$ (c = 4,2; $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,26 (6 H, s, CH_3 an C-2), 3,51-3,87 (8 H, m, CH_2OH an C-4 und C-5)

d) (4R,5R)-(+)-4,5-Bis-(methyloxysulfonyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan

150,2 g (1,0 mol) (+)-Bis-(hydroxymethyl)-dimethyl-dioxolan wurden in 500 ml Pyridin gelöst und auf $-10^{o}C$ abgekühlt. Unter Rühren fügte man dieser Lösung innerhalb von 2 h 215,1 g (2,1 mol) Mesylchlorid zu. Nach Stehenlassen über Nacht goß man das Gemisch in 1,5 l Eiswasser, filtrierte den Niederschlag ab, wusch ihn zweimal mit Wasser und trocknete im Hochvakuum. Das trockne Rohprodukt wurde anschließend aus Chloroform-Ether umkristallisiert (vgl. Lit.[40]).

Ausbeute: 281,0 g (88 %)

Schmp. $86^{o}C$

$[\alpha]_D^{21} = -23,4^{o}$ (c = 2,2; Aceton)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CdCl_3$, ppm): δ = 1,40 (6 H, s, CH_3 an C-2), 3,03 (6 H, s, Mesyl-CH_3), 4,05-4,55 (6 H, m, CH_2 und H an C-4 und C-5)

e) (4R,5R)-(+)-2,2,4,5-Tetramethyl-1,3-dioxolan

In die gerührte Suspension von 57,3 g (1,5 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1,5 l Tetrahydrofuran tropfte man bei $0^{o}C$ innerhalb 1 h 800 ml einer Lösung von 255,1 g (0,8 mol) (+)-Bis-(methoxy-sulfonyl)-dimethyl-dioxolan in Tetrahydrofuran zu. Danach wurde die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend 2 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen im Eisbad hydrolysierte man

das Reaktionsprodukt durch portionsweise Zugabe von 60 ml 4 molarer Natriumhydroxid-Lösung und 80 ml Wasser. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Methylenchlorid eluiert. Das Filtrat und Eluat wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine 0,5 m Füllkörperkolonne mit Rücklaufteiler fraktioniert (vgl. Lit.[40]).

Ausbeute: 80,2 g (77 %)

Reinheit GC-1a: 99,9 %

Sdp. 109-112°C

$[\alpha]_D^{21}$ = +31,6° (c = 1,6; $CHCl_3$)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,19 (6 H, d, J = 5,5; CH_3 an C-4 und C-5), 1,34 (6 H, s, CH_3 an C-2), 3,58 (2 H, m, H an C-4 und C-5)

f) (2R,3R)-(+)-2,3-Butandiol (43)

78,2 g (0,6 mol) (+)-Tetramethyldioxolan wurden mit 60 ml 0,5 molarer Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt. Das gebildete Aceton entnahm man dabei kontinuierlich über Kopf einer 0,4 m Füllkörperkolonne. Als die Dampftemperatur am Kolonnenkopf 100°C erreicht hatte, kühlte man die Reaktionslösung ab, neutralisierte sie mit 5 molarer Natriumhydroxid-Lösung und perforierte 2 Tage mit Ether. Anschließend wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand nach Zusatz von 10 ml Benzol im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert (vgl. Lit.[40]).

Ausbeute: 41,1 g (76 %)

Reinheit GC-7: 99,7 %

Sdp. 86-87°C/21 mbar

$[\alpha]_D^{24}$ = +13,4° (unverdünnt)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,11 (6 H, d, CH_3), 3,45 (2 H, q, H an C-2 und C-3), 4,00 (2 H, s, OH-Protonen)

5. (+)-trans-Dichloro(η^2-ethylen)-[(S)-(+)-phenylethylamin]-platin(II) (92)

a) Kalium-trichloro(η^2-ethylen)platinat(II) (91)

40,1 g (96 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) wurden in 200 ml Wasser gelöst und mit 10 ml konz. Salzsäure angesäuert. Diese Lösung überführte man dann in einen 1-l-Magnetrührautoklaven, preßte 40 bar Ethylen auf und ließ über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt ein gelbes kristallines Salzgemisch, das direkt für die weitere Reaktion eingesetzt wurde.

Ausbeute: 41,1 g (97 %)

b) (+)-trans-Dichloro(η^2-ethylen)-[(S)-(+)-phenylethylamin]-platin(II) (92)

Die Gesamtmenge des nach der vorhergehenden Vorschrift dargestellten Salzgemisches wurde in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und tropfenweise mit 11,2 g (93 mmol) (S)-(+)-Phenylethylamin ($[\alpha]_D^{21}$ = +38,8°, unverdünnt) gelöst in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Man ließ das Gemisch über Nacht rühren, filtrierte dann vom Kaliumchlorid ab, engte das Filtrat bei Raumtemperatur auf wenige Milliliter ein und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel (Säule: 40 cm lang, Ø = 3 cm, Laufmittel CCl_4). Aus der ersten gelben Fraktion wurde nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Zusatz von Pentan durch Kristallisation reines Produkt erhalten (vgl. Lit.[63]).

Ausbeute: 36,2 g (90 %)

Schmp. 72°C

$[\alpha]_D^{22}$ = +13,5° (c = 1,65; CH_2Cl_2)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,77 (3 H, d, CH_3), 4,65 (4 H, t, J_{Pt} = 62, Ethylen-Protonen), 7,37 (5 H, s, aromat. Protonen)

6. η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan-nickeltrifluormethansulfonat (16)

a) η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-nickeltrifluormethansulfonat (15)

1,6 g (6 mmol) (1,5-COD)$_2$Ni(O) (13) wurden bei -78°C in 50 ml Ether suspendiert. Unter Rühren fügte man langsam 0,9 g (6 mmol) Trifluormethansulfonsäure hinzu, ließ die Mischung auf 0°C kommen und rührte anschließend 1 Stunde nach. Die gebildete rotbraune Lösung wurde filtriert und bei -78°C stehengelassen. Dann filtrierte man das feinkristalline Produkt von der Mutterlauge ab, wusch es zweimal mit vorgekühltem Ether und trocknete bei 0°C über Nacht im Hochvakuum.

Ausbeute: 1,65 g (87 %)

Zers.-Punkt: 78-80°C

$C_9H_{13}O_3F_3NiS$ (316,97)

ber. C 34,10 H 4,13 O 15,14 F 17,98 Ni 18,52 S 10,12

gef. C 34,21 H 4,17 F 17,91 Ni 18,46 S 10,48

IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3165 (m, CH_2), 1250 (s, C-F), 1180 und 1080 (s, S=O)

^{1}H-NMR (80 MHz, CD_2Cl_2, ppm): δ = -1,71 (1 H, m, H an C-2), -0,81 (1 H, m, H an C-8), 1,25-2,46 (8 H, m, H an C-3, C-1, C-7 und C-6), 4,85 (1 H, m, H an C-4), 5,22 (1 H, m, H an C-5)

Molekulargewichtsbestimmung: 16,216 g Benzol; 0,281 g Komplex

$\Delta T = 0{,}291^{\circ}C$; $MG_{gef.} = 302$

Aus dem Filtrat wurden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abkondensiert und das Kondensat bezüglich der Art und Menge der C-8-Kohlenwasserstoffe analysiert.

Ausbeute an cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (19): 0,62 g (96 %)

Reinheit PGC-7: 99,8 %

C_8H_{12} (108,18) ber. C 88,82 H 11,18

gef. C 88,76 H 11,10

IR (Film, cm^{-1}): ν = 1635 und 1612 (m, C=C)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,45 (6 H, m, H an C-6, C-7 und C-8), 2,10 (1 H, m, H an C-5), 2,62 (2 H, m, H an C-4), 3,10 (1 H, m, H an C-1), 5,50 (2 H, m, H an C-2 und C-3)

Massenspektrum: m/e = 108 (25, M^+), 93 (20, M^+-CH_3), 79 (100, $M^+-C_2H_5$), 67 (39, $M^+-C_3H_5$), 41 (20, C_3H_5), 27 (21, C_2H_3)

b) η^2-Cycloocten-(4)-yl-(1)-bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan-nickeltrifluormethansulfonat (16)

Eine Lösung von 1,8 g (5,5 mmol) (-)-Dimenthylmethylphosphan in 20 ml Ether wurde bei $0^{\circ}C$ innerhalb von 10 Minuten zu einer Lösung von 1,7 g (5,5 mmol) 15 in 30 ml Ether zugetropft. Anschließend ließ man die dunkelgelbe Lösung 20 Minuten nachrühren, filtrierte sie über eine G-4-Fritte und kühlte das Filtrat auf $-78^{\circ}C$ ab. Dann wurde das auskristallisierte Produkt isoliert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,7 g (77 %)

Zers.-Punkt: 121-126$^{\circ}C$

$C_{30}H_{54}O_3F_3NiPS$ (641,51)

ber. C 56,17 H 8,48 O 7,48 F 8,88 Ni 9,15 P 4,83 S 5,00

gef. C 56,38 H 8,43 F 8,92 Ni 9,17 P 4,85 S 5,04

IR (KBr, cm^{-1}): ν = 1465 (sch, C=C, komplexiert), 1200 (ss, C-F), 1015 (ss, S=O)

^{31}P-NMR (32 MHz, d_8-Toluol, ppm): δ = 9,0 (12 %), 10,2 (63,2 %), 10,9 (21,2 %), 11,2 (3,6 %)

^{1}H-NMR (80 MHz, CD_2Cl_2, ppm): δ = -4,06 (1 H, m, H an C-2), -2,52 (1 H, m, H an C-8), 4,31 (1 H, m, H an C-4), 4,90 (1 H, m, H an C-5), 0,25-2,75 (8 H, m, restliche Protonen)

Molekulargewichtsbestimmung: 17,613 g Benzol; 0,321 g Komplex

$\Delta T = 0{,}149^{\circ}C$; $MG_{gef.} = 620$

IV. Katalytische Reaktionen von cis-1,2-Divinylcyclobutan (35)

1. Variation der chiralen Phosphanliganden

Alle unter diesem Punkt beschriebenen Reaktionen wurden in Methylenchlorid bei $-10^{\circ}C$ innerhalb von 10 Stunden durchgeführt. Die angegebenen Ausbeuten sind gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten.

a) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan

Ansatz: 86,5 g (800 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 271,0 mg (2 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 713,1 mg (2,2 mmol) DMMP; 306,0 mg (2,4 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 5,2 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 30,8 g (285 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	68,5 %
E,Z-2-EVCB	13,4 %
cis-2-MBCH	12,6 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	4,5 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 10,2 g (94 mmol, 33 %)

Reinheit PGC-1: 98,6 %

UZ = 47

$d = 0{,}866\ g/cm^3$

$n_D^{21} = 1{,}4746$

$[\alpha]_D^{23} = -76{,}8^{\circ}$ (unverdünnt)

P = 25,3 %

C_8H_{12} (108,18) ber. C 88,82 H 11,18

gef. C 88,95 H 10,89

IR (Film, cm^{-1}): ν = 3065 (m, olef. CH), 2965 und 2875 (ss, CH), 1660 (m, C=C)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 24,32 (t, J_{CH} = 137, C-6), 29,94 (t, J_{CH} = 139, C-7), 32,67 (t, J_{CH} = 130, C-4), 32,94 (t, J_{CH} = 130, C-3), 39,10 (d, J_{CH} = 140, C-5), 43,69 (d, J_{CH} = 140, C-1), 104,49 (t, J_{CH} = 160, exo-Methylen-C), 158,38 (s, C-2)

Massenspektrum: m/e = 108 (30, M^+), 93 (M^+-CH_3), 79 (100, $M^+-C_2H_5$), 41 (28, C_3H_5), 27 (20, C_2H_3)

E,Z-2-Ethyliden-1-vinylcyclobutan (40, 41)

Ausbeute: 10,9 g (101 mmol, 35 %)

Reinheit PGC-1: 99,3 %

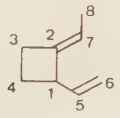
UZ = 50

C_8H_{12} (108,18) ber. C 88,82 H 11,18

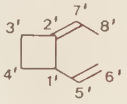
gef. C 88,72 H 11,12

IR (Film, cm^{-1}): ν = 3062 (m, olef. CH), 2960 und 2882 (ss, CH), 1646 (m, C=C)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 12,82 (q, C-8), 12,87 (q, C-8'), 23,91 (t, C-4'), 24,27 (t, C-4), 26,58 (t, C-3), 28,18 (t, C-3'), 46,52 (d, C-1'), 47,70 (d, C-1), 113,16 (t, C-6'), 113,55 (t, C-6), 115,21 (d, C-7), 117.20 (d, C-7'), 140,63 (d-C-5'), 140,79 (d, C-5), 141,59 (s, C-2'), 143,07 (s, C-2)



41



40

Massenspektrum: m/e = 108 (15, M^+), 93 (100, M^+-CH_3), 79 (95, $M^+-C_2H_5$), 39 (41, C_3H_3), 27 (26, C_2H_3)

b) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]ethylphosphan

Ansatz: 42,8 g (396 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 135,4 mg (1,0 mmol)$[\eta^3-C_3H_5NiCl]_2$; 374,1 mg (1,1 mmol) DMEP, 158,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 3,1 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 11,7 g (108 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	78,3 %
E,Z-2-EVCB	3,1 %
cis-2-MBCH	15,5 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	3,1 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 6,2 g (57 mmol, 53 %)

Reinheit PGC-1d: 96,9 %

UZ = 57

$[\alpha]_D^{22} = -2,3^{\circ}$ (unverdünnt)

P = 0,8 %

c) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]isopropylphosphan

Ansatz: 43,1 g (398 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 136,2 mg (1 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 388,3 mg (1,1 mmol) DMIP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 3,3 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 10,1 g (93 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	76,1 %
E,Z-2-EVCB	0,1 %
cis-2-MBCH	17,3 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	6,5 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 6,9 g (64 mmol, 68 %)

Reinheit PGC-2: 98,7 %

UZ = 64

$[\alpha]_D^{25}$ = +37,8° (unverdünnt)

P = 12,5 %

d) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]tert.-butylphosphan

Ansatz: 43,2 g (399 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 138,2 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 407,1 mg (1,1 mmol) DMTBP; 153,0 mg (1,1 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 1,2 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: kein

Bei wiederholter Verwendung dieses Phosphans erfolgte keine wesentliche Umsetzung des eingesetzten Substrats. Bereits unmittelbar nach der Darstellung des Katalysatorkomplexes wurden deutliche Zersetzungserscheinungen beobachtet.

e) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]neopentylphosphan

Ansatz: 44,1 g (408 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 136,1 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 416,8 mg (1,1 mmol) DMNPP; 141,0 mg (1,1 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 3,8 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 28,2 g (261 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	39,5 %
E,Z-2-EVCB	0,5 %
cis-2-MBCH	41,9 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	18,1 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 16,9 g (156 mmol, 60 %)

Reinheit PGC-1c: 99,1 %

UZ = 156

$[\alpha]_D^{21}$ = +12,8° (unverdünnt)

P = 4,1 %

f) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]phenylphosphan

Ansatz: 43,3 g (399 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 135,8 mg (1 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 427,1 mg (1,1 mmol) DMPP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 2,9 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 6,1 g (56 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	91,2 %
E,Z-2-EVCB	0,6 %
cis-2-MBCH	7,0 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	1,2 %

g) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]benzylphosphan

Ansatz: 43,3 g (400 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 135,9 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 441,3 mg (1,1 mmol) DMBP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 2,7 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 6,1 g (56 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	91,6 %
E,Z-2-EVCB	0,3 %
cis-2-MBCH	1,9 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	6,3 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 0,7 g (6 mmol, 11 %)

Reinheit PGC-1d: 98,6 %

UZ = 6

$[\alpha]_D^{22} = +3,2^o$ (unverdünnt)

P = 1,1 %

h) (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]-1-naphthylphosphan

Ansatz: 42,7 g (395 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 136,2 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 481,4 mg (1,1 mmol) DMNP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 1,6 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 4,2 g (39 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	95,9 %
E,Z-2-EVCB	0,2 %
cis-2-MBCH	2,9 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	0,8 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 1,2 g (11 mmol, 29 %)

Reinheit PGC-5a: 98,5 %

UZ = 11

$[\alpha]_D^{23} = +4,3^{\circ}$

P = 1,4 %

i) (S)-(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl-tert.-butylphosphan

Ansatz: 41,6 g (385 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 137,1 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 267,6 mg (1,1 mmol)(S)-MMTBP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 4,5 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 29,8 g (275 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	31,7 %
E,Z-2-EVCB	34,4 %
cis-2-MBCH	14,3 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	19,6 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 5,3 g (49 mmol, 17 %)

Reinheit PGC-1a: 98,2 %

UZ = 49

$[\alpha]_D^{22}$ = -30,5° (unverdünnt)

P = 10,0 %

j) (R)-(-)-[(1R,3R,4S)-menthyl]methyl-tert.-butylphosphan

Ansatz: 42,7 g (394 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 136,2 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 269,1 mg (1,1 mmol) (R)-MMTBP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Verluste: 2,4 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 30,2 g (279 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	31,1 %
E,Z-2-EVCB	40,0 %
cis-2-MBCH	13,5 %
E,Z-1,2-DECB	9,5 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	5,9 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 5,4 g (50 mmol, 18 %)

Reinheit PGC-1a: 97,1 %

UZ = 50

$[\alpha]_d^{21}$ = +11,9° (unverdünnt)

P = 3,9 %

1E,2Z-1,2-Diethylidencyclobutan

Ausbeute: 3,8 g (35 mmol, 13 %)

Reinheit PGC-1a: 95,5 %

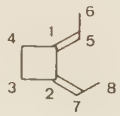
UZ = 35

C_8H_{12} (108,18) ber. C 88,82 H 11,18

gef. C 88,87 H 11,07

IR (Film, cm^{-1}): ν = 1635 und 1701 (s, C=C-Dien)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,58 (3 H, d, H an C-6), 1,68 (3 H, d, H an C-8), 2,44 (4 H, s, H an C-3 und C-4), 5,07 (1 H, q, H an C-7), 5,55 (1 H, q, H an C-5)



Massenspektrum: m/e = 108 (75, M^+), 93 (100, M^+-CH_3), 79 (92, $M^+-C_2H_5$), 53 (22, C_4H_5), 39 (40, C_3H_3), 28 (56, C_2H_4)

2. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von cis-(-)-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (-)-(39)

a) cis-(-)-Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (42)

4,3 g (40 mmol) (-)-39 ($[\alpha]_D^{23}$ = -76,8°) und 5,1 g (40 mmol) Tetracyanethylen wurden in 50 ml Essigsäureethylester gelöst und bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonolysiert. Anschließend leitete man Argon durch die Reaktionsmischung, kondensierte alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ab und destillierte vom Kondensat

weitestgehend das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde präparativ gaschromatographisch getrennt.

Ausbeute: 3,1 g (28 mmol, 70 %)

Reinheit PGC-1e: 98,6 %

$d = 1{,}013\ g/cm^3$

$[\alpha]_D^{22} = -87{,}7^o$ (unverdünnt)

$C_7H_{10}O$ (110,16) ber. C 76,32 H 9,15 O 14,53

gef. C 76,21 H 9,07

IR (Film, cm^{-1}): ν = 2965-2843 (ss, CH_2), 1735 (ss, C=O)

UV (c = 0,0399 $mol \cdot l^{-1}$, n-Hexan): $\lambda_{max.}$ ($\log \epsilon$) = 297 (1,198), 308 (1,192), 318 (sch)

CD (c = 0,0399 $mol \cdot l^{-1}$, n-Hexan): $\lambda_{max.}$ ($[\theta]_{max.}$) = 292 ($-6{,}30 \cdot 10^3$), 308 ($-7{,}20 \cdot 10^3$), 318 ($-5{,}68 \cdot 10^4$)

^{13}C-NMR (25 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 21,37 (t, J_{CH} = 138, C-7), 24,20 (t, J_{CH} = 136, C-6), 27,24 (t, J_{CH} = 128, C-4), 34,73 (d, J_{CH} = 146, C-5), 35,97 (t, J_{CH} = 128, C-3), 44,19 (d, J_{CH} = 150, C-1), 221,75 (s, C-2)

Massenspektrum: m/e = 110 (51, M^+), 82 (42, M^+-CO), 55 (100, 82-C_2H_4), 27 (57, C_2H_3)

b) Spiro{(4R',5R')-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2,2'-cis-bicyclo-[3.2.0]heptan} (44), (45)

Eine Lösung von 2,5 g (23 mmol) (-)-42, 4,1 g (46 mmol) (+)-2,3-Butandiol und 20 mg p-Toluolsulfonsäure in 20 ml Benzol wurde 4 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Anschließend fügte man 30 ml Ether hinzu und extrahierte die Mischung mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser. Nach dem Trocknen

der organischen Phase mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 3,3 g (18 mmol, 78 %)

Reinheit GC-3: 98,5 %

Diastereomerenverhältnis: 62,64 : 37,36

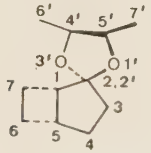
Sdp. 81-83°C

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,26) ber. C 72,49 H 9,95 O 17,56

gef. C 72,33 H 9,99

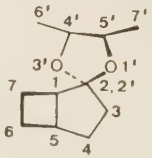
IR (Film, cm^{-1}): ν = 2955-2875 (ss, CH, CH_2, CH_3), 1105 (ss, COC)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 17,04 (q, C-7_b), 17,11 (q, C-6_b), 17,20 (q, C-7_a), 17,45 (q, C-6_a), 19,16 (t, C-7_b), 19,30 (t, C-7_a'), 24,00 (t, C-6_b' und C-6_a'), 29,98 (t, C-4_a'), 30,05 (t, C-4_b'), 34,27 (t, C-3_b'), 34,34 (t, C-3_a'), 44,37 (d, C-1_a'), 44,65 (d, C-1_b'), 78,07 (d, C-5_s), 78,39 (d, C-5_b), 78,55 (d, C-4_b), 78,98 (d, C-4_a), 118,77 (s, C-2_a, 2_a'), 118,84 (s, C-2_b, 2_b')



a

45



b

44

Massenspektrum: m/e = 182 (14, M^+), 127 (100, $M^+-C_4H_7$), 82 (16, $M^+-C_6H_{10}$), 55 (65, C_4H_7), 27 (25, C_2H_3)

c) Spaltung der diastereomeren Ketale 44, 45

2,5 g (14 mmol) eines Gemisches der diastereomeren Ketale 44, 45 wurden in 20 ml Ethanol gelöst, mit 0,5 ml 10 %-iger Phosphorsäure angesäuert und 20 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen.

Danach neutralisierte man die Mischung mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahierte sie dreimal mit Pentan. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und auf wenige Milliliter eingeengt. Der Rückstand wurde dann präparativ gaschromatographisch nachgereinigt.

Ausbeute: 1,2 g (79 %) 42'

Reinheit PGC-3a: 99,6 %

$[\alpha]_D^{22} = -88,1^{\circ}$ (unverdünnt)

d) Olefinierung von Bicyclo[3.2.0]heptan-2-on (42')

Eine Suspension aus 2,7 g (10 mmol) Triphenylmethylenphosphoran in 20 ml Ether wurde tropfenweise mit 1,0 g (9 mmol) Keton (-)-42' versetzt und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kondensierte man alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ab und isolierte das Olefin aus dem Kondensat präparativ gaschromatographisch.

Ausbeute: 0,6 g (61 %) (-)-39

Reinheit PGC-1b: 98,2 %

$[\alpha]_D^{23} = -76,3^{\circ}$ (unverdünnt)

3. Variation der Reaktionstemperatur

Alle unter diesem Punkt beschriebenen Katalysen wurden in Methylenchlorid durchgeführt. Wegen der starken Abnahme der Katalysatoraktivität mit sinkender Temperatur mußten die Reaktionszeiten zur Erzielung meßbarer Umsätze entsprechend verlängert werden.

a) Katalyse bei -20°C

Ansatz: 43,8 g (400 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 137,1 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 357,2 mg 1,1 mmol) DMMP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Reaktionszeit: 10 h

Verluste: 2,2 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 7,7 g (71 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	88,8 %
E,Z-2-EVCB	6,5 %
cis-2-MBCH	3,9 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	0,8 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 1,6 g (15 mmol, 21 %)

Reinheit PGC-1: 98,1 %

UZ = 15

$[\alpha]_D^{23} = -84,2^\circ$ (unverdünnt)

P = 27,7 %

b) Katalyse bei -30°C

Ansatz: 42,9 g (397 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 136,2 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 356,3 mg (1,1 mmol) DMMP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Reaktionszeit: 10 h

Verluste: 2,1 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 5,0 g (46 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	92,8 %
E,Z-2-EVCB	4,6 %
cis-2-MBCH	2,1 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	0,5 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 0,9 g (8 mmol, 17 %)

Reinheit PGC-1a: 97,9 %

UZ = 8

$[\alpha]_D^{21} = -91,7^{\circ}$ (unverdünnt)

P = 30,2 %

c) Katalyse bei $-40^{\circ}C$

Ansatz: 40,2 g (372 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 136,3 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 357,2 mg (1,1 mmol) DMMP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Reaktionszeit: 15 h

Verluste: 1,5 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 4,8 g (44 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	91,6 %
E,Z-2-EVCB	4,3 %
cis-2-MBCH	2,4 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	1,7 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 0,9 g (8 mmol, 19 %)

Reinheit PGC-1d: 98,6 %

UZ = 8

$[\alpha]_D^{23} = -97,8^o$

P = 32,2 %

d) Katalyse bei -50^oC

Ansatz:	40,3 g (373 mmol) cis-1,2-DVCB
Katalysator:	135,4 mg (1,0 mmol) $[\eta^3-C_3H_5NiCl]_2$; 357,1 mg (1,1 mmol) DMMP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$
Reaktionszeit:	24 h
Verluste:	1,7 g nicht destillierbarer Rückstand
Umsatz:	4,9 g (45 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	91,7 %
E,Z-2-EVCB	5,8 %
cis-2-MBCH	1,6 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	0,9 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 0,6 g (6 mmol, 12 %)

Reinheit PGC-1d: 98,3 %

UZ = 6

$[\alpha]_D^{19} = -108,2^o$ (unverdünnt)

P = 35,6 %

e) Katalyse bei -60°C

Ansatz: 40,9 g (378 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 134,6 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 357,9 mg (1,1 mmol) DMMP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Reaktionszeit: 40 h

Verluste: 1,9 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 5,3 g (49 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	91,3 %
E,Z-2-EVCB	4,9 %
cis-2-MBCH	2,6 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	1,2 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 0,9 g (8 mmol, 17 %)

Reinheit PGC-1e: 97,8 %

UZ = 8

$[\alpha]_D^{24} = -71,6^\circ$ (unverdünnt)

P = 23,6 %

f) Katalyse bei -70°C

Ansatz: 38,6 g (357 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 135,9 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 357,6 mg (1,1 mmol) DMMP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Reaktionszeit: 82 h

Verluste: 1,6 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 4,6 g (43 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	92,0 %
E,Z-2-EVCB	4,5 %
cis-2-MBCH	2,9 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	0,6 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 1,1 g (10 mmol, 24 %)

Reinheit PGC-1e: 98,1 %

UZ = 10

$[\alpha]_D^{22} = -61,2^o$ (unverdünnt)

P = 20,2 %

g) Katalyse bei -70^oC

Ansatz: 39,8 g (368 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 136,1 mg (1,0 mmol) $\{\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl\}_2$; 269,2 mg (1,1 mmol) (S)-MMTBP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Reaktionszeit: 72 h

Verluste: 2,9 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 20,0 g (185 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	54,5 %
E,Z-EVCB	26,1 %
cis-2-MBCH	11,3 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	8,1 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 4,2 g (38 mmol, 21 %)

Reinheit PGC-1e: 97,6 %

UZ = 38

$[\alpha]_D^{22} = -25,9^{\circ}$ (unverdünnt)

P = 8,5 %

4. Variation des Anions

Alle unter diesem Punkt beschriebenen Katalysen wurden bei $-10^{\circ}C$ in Methylenchlorid durchgeführt. Als chiralen Liganden verwendete man stets (-)-Dimenthylmethylphosphan. Die Katalysatoren wurden in situ aus $(COD)_2Ni$ und der jeweiligen Säure im Verhältnis 1 : 1 hergestellt.

a) Trifluormethansulfonat

Ansatz: 42,6 g (394 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 276,1 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 151,3 mg (1,0 mmol) TFMSS; 358,1 mg (1,1 mmol) DMMP

Verluste: 1,7 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 8,4 g (78 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	83,7 %
E,Z-2-EVCB	0,4 %
cis-2-MBCH	13,6 %
E,Z-1,2-DECB	0,4 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	1,5 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 5,6 g (52 mmol, 67 %)

Reinheit PGC-1e: 99,1 %

UZ = 52

$[\alpha]_D^{22}$ = -35,2° (unverdünnt)

P = 11,6 %

b) n-Perfluorbutansulfonat

Ansatz: 39,8 g (368 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 275,8 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 301,4 mg (1,0 mmol) n-PFBSS; 357,8 mg (1,1 mmol) DMMP

Verluste: 0,9 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 10,6 g (98 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	75,9 %
E,Z-2-EVCB	1,5 %
cis-2-MBCH	20,4 %
E,Z-1,2-DECB	1,1 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	1,1 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 8,2 g (76 mmol, 77 %)

Reinheit PGC-5: 96,8 %

UZ = 76

$[\alpha]_D^{22}$ = -33,8° (unverdünnt)

P = 11,1 %

c) n-Perfluoroctansulfonat

Ansatz: 39,8 g (368 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 276,4 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(O)$; 502,6 mg (1,0 mmol) n-PFOSS; 357,2 mg (1,1 mmol) DMMP

Verluste: 1,4 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 3,8 g (35 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	93,8 %
E,Z-2-EVCB	0,3 %
cis-2-MBCH	5,3 %
E,Z-1,2-DECB	0,3 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	0,3 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 2,0 g (19 mmol, 53 %)

Reinheit PGC-5: 97,2 %

UZ = 19

$[\alpha]_D^{23} = -34,7^o$ (unverdünnt)

P = 11,4 %

5. Variation des Lösungsmittels

Die nachfolgend aufgeführten katalytischen Reaktionen wurden unter Verwendung des gleichen aus $(COD)_2Ni(O)$, Trifluorsulfonsäure und (-)-Bis[(1R,3R,4S)-menthyl]methylphosphan generierten Katalysatorsystems in verschiedenen Lösungsmitteln bei -10^oC und innerhalb von 10 Stunden durchgeführt.

a) Chlorbenzol

Ansatz: 40,1 g (371 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 276,2 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 151,6 mg (1,0 mmol) TFMSS; 357,4 mg (1,1 mmol) DMMP

Verluste: 1,9 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 8,4 g (78 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC 1):

cis-1,2-DVCB	82,9 %
E,Z-2-EVCB	0,6 %
cis-2-MBCH	14,2 %
E,Z-1,2-DECB	0,2 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	2,1 %

cis-2-Methylidenbicycli[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 5,4 g (50 mmol, 64 %)

Reinheit PGC-1d: 96,6 %

UZ = 50

$[\alpha]_D^{23} = -37,1^{\circ}$ (unverdünnt)

P = 12,2 %

b) Diethylether

Ansatz: 39,9 g (369 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 275,9 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 151,9 mg (1,0 mmol) TFMSS; 357,1 mg (1,1 mmol) DMMP

Verluste: 0,8 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 4,2 g (31 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	91,4 %
cis-2-MBCH	7,4 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	1,2 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 2,9 g (27 mmol, 69 %)

Reinheit PGC-5a: 98,5 %

UZ = 27

$[\alpha]_D^{23} = +4,9^o$ (unverdünnt)

P = 1,6 %

c) Tetrahydrofuran

Ansatz: 40,1 g (371 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 276,3 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(O)$; 151,6 mg (1,0 mmol) TFMSS; 356,6 mg (1,1 mmol) DMMP

Verluste: 1,2 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 11,2 g (104 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	74,2 %
cis-2-MBCH	23,3 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	2,5 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 9,1 g (84 mmol, 75 %)

Reinheit PGC-5a: 99,6 %

UZ = 84

$[\alpha]_D^{21} = -9,3^o$ (unverdünnt)

P = 3,1 %

d) Methylenchlorid mit Diethylether dotiert

Ansatz: 41,6 g (385 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 277,1 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(O)$; 151,6 mg (1,0 mmol) TFMSS; 357,9 mg (1,1 mmol) DMMP

Dotierung: 740,6 mg (10,0 mmol) Diethylether

Verluste: 2,3 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 8,7 g (80 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	80,6 %
E,Z-2-EVCB	0,4 %
cis-2-MBCH	14,4 %
E,Z-1,2-DECB	0,3 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	1,9 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 5,7 g (53 mmol, 65 %)

Reinheit PGC-1e: 97,8 %

UZ = 53

$[\alpha]_D^{21} = -35,8^o$ (unverdünnt)

P = 11,8 %

6. Variation des steuernden Phosphans und des Anions

Ansatz: 40,2 g (372 mmol) cis-1,2-DVCB

Katalysator: 276,8 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 151,6 mg (1,0 mmol) TFMSS; 269,8 mg (1,1 mmol) (S)-MMTBP

Reaktionszeit: 10 h

Verluste: 1,8 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 10,4 g (96 mmol) cis-1,2-DVCB

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-DVCB	77,5 %
E,Z-2-EVCB	0,9 %
cis-2-MBCH	15,3 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	6,3 %

cis-2-Methylidenbicyclo[3.2.0]heptan (39)

Ausbeute: 5,9 g (54 mmol, 57 %)

Reinheit PGC-1a: 98,1 %

UZ = 54

$[\alpha]_D^{22} = -57,1^{\circ}$ (unverdünnt)

P = 18,7 %

V. Katalytische Reaktionen von cis-1,2-Divinylcyclohexan (48)

1. Synthese von optisch aktivem cis-7-Methylenbicyclo[4.3.0]-nonan (54)

Die nachfolgend aufgeführten Reaktionen wurden unter Variation des Katalysatorsystems in Methylenchlorid bei -10°C innerhalb von 10 Stunden durchgeführt.

a)

Katalysator: 137,1 mg (1,0 mmol) $[\eta^3\text{-}C_3H_5NiCl]_2$; 357,3 mg (1,1 mmol) DMMP; 153,0 mg (1,2 mmol) $C_2H_5AlCl_2$

Ansatz: 41,3 g (303 mmol) cis-1,2-Divinylcyclohexan

Verluste: 4,1 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 13,0 g (95 mmol) cis-1,2-Divinylcyclohexan

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-Divinylcyclohexan	76,1 %
E,Z-2-Ethyliden-1-vinylcyclohexan	22,1 %
cis-7-Methylidenbicyclo[4.3.0]nonan	1,1 %
nicht charakterisierbare Verbindungen	0,7 %

E,Z-2-Ethyliden-1-vinylcyclohexan (51), (52)

Ausbeute: 8,2 g (60 mmol, 63 %)

Reinheit PGC-1b: 99,4 %

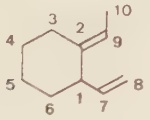
UZ = 60

$C_{10}H_{16}$ (136,24) ber. C 88,16 H 11,84

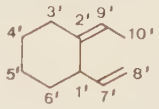
gef. C 87,83 H 11,72

IR (Film, cm^{-1}): ν = 3060 (m, olef. CH), 2964 und 2888 (ss, CH), 1642 (m, C=C)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CdCl_3$, ppm): δ = 12,39 (q, C-10'), 12,66 (q, C-10), 22,20 (t, C-5'), 25,03 (t, C-5), 27,31 (t, C-4), 27,70 (t, C-3), 28,36 (t, C-4'), 32,28 (t, C-6'), 33,40 (t, C-3'), 34,08 (t, C-6), 39,54 (d, C-1'), 48,75 (d, C-1), 114,23 (t, C-8), 114,37 (t, C-8'), 115,81 (d, C-9), 117,81 (d, C-9'), 140,65 (s, C-2'), 140,97 (d, C-7'), 141,97 (s, C-2), 141,99 (d, C-7)



52



51

Massenspektrum: m/e = 136 (21, M^+), 121 (100, M^+-CH_3), 107 (91, $M^+-C_2H_5$), 82 (41, 111-C_2H_5), 39 (46, C_3H_3), 27 (31, C_2H_3)

cis-7-Methylidenbicyclo[4.3.0]nonan (54)

Ausbeute: 0,4 g (3 mmol, 3 %)

Reinheit PGC-1b: 97,6 %

UZ = 3

d^{20} = 0,914

n_D^{20} = 1,4871

$[\alpha]_D^{21}$ = -31,8°

P = 23,0 %

$C_{10}H_{16}$ (136,24) ber. C 88,16 H 11,84

gef. C 88,28 H 11,70

IR (Film, cm^{-1}): ν = 3075 (m, olef. CH), 2920 und 2875 (ss, CH), 1655 (m, C=C)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 22,52 (t, J_{CH} = 126, C-4), 24,48 (t, J_{CH} = 125, C-3), 26,72 (t, J_{CH} = 127, C-5), 27,20 (t, J_{CH} = 126, C-1), 28,79 (t, J_{CH} = 128, C-9), 30,34 (t, J_{CH} = 128, C-2), 39,86 (d, J_{CH} = 132, C-8), 44,44 (d, J_{CH} = 130, C-1), 104,44 (t, J_{CH} = 155, C-Methyliden), 155,07 (s, C-7)

Massenspektrum: m/e = 126 (60, M^+), 121 (71, M^+-CH_3), 107 (49, $M^+-C_2H_5$), 95 (94, $M^+-C_3H_5$), 79 (100, $M^+-C_4H_9$), 41 (31, C_3H_5), 27 (17, C_2H_3)

b)

Katalysator: 552,1 mg (2,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 303, 6 mg (2,0 mmol) TFMSS; 713,2 mg (2,2 mmol) DMMP

Ansatz: 42,6 g (313 mmol) cis-1,2-Divinylcyclohexan

Verluste: 3,1 g nicht destillierbarer Rückstand

Umsatz: 17,3 g (127 mmol) cis-1,2-DVCH

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

cis-1,2-Divinylcyclohexan	67,4 %
E,Z-2-Ethyliden-1-vinylcyclohexan	0,2 %
cis-7-Methylidenbicyclo[4.3.0]nonan	22,0 %
Bicyclo[4.4.0]decen-(1)	3,7 %
nicht charakterisierbare Verbindungen	6,7 %

cis-7-Methylidenbicyclo[4.3.0]nonan (54)

Ausbeute: 8,7 g (64 mmol, 50 %)

Reinheit PGC-1e: 98,7 %

UZ = 32

$[\alpha]_D^{22}$ = -19,9°

P = 14,4 %

Bicyclo[4.4.0]decen-(1)

Ausbeute: 1,5 g (11 mmol, 9 %)

Reinheit PGC-1e: 97,8 %

UZ = 11

$d^{20} = 0{,}928$

$[\alpha]_D^{21} = -0{,}56^{\circ}$

$C_{10}H_{16}$ (136,24) ber. C 88,16 H 11,84

gef. C 87,89 H 12,01

IR (Film, cm^{-1}): ν = 3030 (m, olef. CH), 1660 (m, C=C)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 21,88 (t, J_{CH} = 128, C-4), 25,87 (t, J_{CH} = 126, C-3), 28,27 (t, J_{CH} = 126, C-9), 26,78 (t, J_{CH} = 126, C-8), 31,53 (t, J_{CH} = 127, C-5), 35,68 (t, J_{CH} = 127, C-5), 35,96 (t, J_{CH} = 124, C-7), 37,83 (d, J_{CH} = 124, C-6), 119,64 (d, J_{CH} = 153, C-2), 141,38 (s, C-1)

Massenspektrum: m/e = 136 (80, M^+), 121 (30, M^+-CH_3), 107 (47, $M^+-C_2H_5$), 94 (50, $M^+-C_3H_6$), 79 (100, $M^+-C_4H_9$), 41 (44, C_3H_5), 28 (39, C_2H_4), 27 (31, C_2H_3)

2. cis-Bicyclo[4.3.0]nonan-7-on (55)

4,2 g (30 mmol) (-)-54 und 3,8 g (30,0 mmol) Tetracyanethylen wurden in 20 ml Essigsäureethylester gelöst und bei -78°C bis zur Blaufärbung ozonolysiert. Anschließend wurde das überschüssige Ozon ausgetrieben, alles Flüchtige im Hochvakuum abgezogen und das Kondensat im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 3,1 g (22,4 mmol, 75 %)

Reinheit GC-4: 96,4 %

Sdp. 86-89°C/8 mbar

$[\alpha]_D^{21}$ = -34,2° (unverdünnt)

$C_9H_{14}O$ (138,21) ber. C 78,21 H 10,21 O 11,58

gef. C 77,96 H 10,36

IR (Film, cm^{-1}): ν = 2960-2855 (ss, CH_2, CH), 1732 (ss, C=O)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 22,82 (t, J_{CH} = 128, C-4), 23,15 (t, J_{CH} = 128, C-3), 24,27 (t, J_{CH} = 128, C-5), 25,88 (t, J_{CH} = 132, C-9), 28,49 (t, J_{CH} = 126, C-2), 35,05 (t, J_{CH} = 131, C-8), 36,50 (d, J_{CH} = 132, C-1), 49,79 (d, J_{CH} = 126, C-6), 220,20 (s, C-7)

Massenspektrum: m/e = 138 (43, M^+), 109 (26, $M^+-C_2H_5$), 94 (43, M^+-CH_3CHO), 81 (69, 109-C=O), 67 (100, 109-Keten), 41 (57, C_3H_5), 27 (46, C_2H_3)

3. trans-Bicyclo[4.3.0]nonan-7-on (56)

2,8 g (20,2 mmol) (-)-55 wurden in 10 ml Ethanol gelöst, mit 1 ml 10 normaler Natriumhydroxid-Lösung versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnte man die Mischung mit 20 ml Wasser und extrahierte sie dreimal mit jeweils 20 ml Ether. Die vereinigten Extrakte wurden mit 0,5 normaler Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und an einer 20-cm-Vigreux-Kolonne auf wenige Milliliter eingeengt. Aus dem Rückstand wurde das Produkt durch präparative Gaschromatographie isoliert.

Ausbeute: 2,3 g (16,6 mmol, 82 %)

Reinheit PGC-6: 83,9 %

$[\alpha]_D^{21}$ = +36,4° (unverdünnt, Probe enthielt 15,2 % des cis-Isomeren)
IR (Film, cm^{-1}): ν = 2962-2865 (ss, CH_2, CH), 1738 (ss, C=O)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 25,37 (t, J_{CH} = 128, C-4), 25,88 (t, J_{CH} = 128, C-3), 26,19 (t, J_{CH} = 128, C-5), 27,92 (t, J_{CH} = 132, C-9), 32,95 (t, J_{CH} = 126, C-2), 37,20 (t, J_{CH} = 131, C-8), 43,69 (d, J_{CH} = 132, C-1), 55,89 (d, J_{CH} = 126, C-6), 218,44 (s, C-7)

Massenspektrum: m/e = 138 (48, M^+), 109 (38, $M^+-C_2H_5$), 94 (46, M^+-CH_3CHO), 81 (73, 109-C=O), 67 (100, 109-Keten), 41 (51, C_3H_5), 27 (32, C_2H_3)

4. Spiro[1,3-dithiolan-2,2'-trans-bicyclo[4.3.0]heptan-7-on] (57)

In eine Lösung von 2,1 g (15,2 mmol) des Ketons (-)-56 und 2,9 g (30,8 mmol) 1,2-Ethandithiol wurde langsam unter Eiskühlung 1 ml Bortrifluorid-etherat zugefügt. Die Mischung rührte man anschliessend 3 Stunden nach, versetzt sie dann mit 15 ml Methanol und kühlte sie auf -5°C ab. Nach Stehenlassen über Nacht filtrierte man das auskristallisierte Produkt ab und trocknete es im Ölpumpenvakuum. Die hellgelbe Substanz wurde ohne weitere Reinigung direkt weiter verwendet.
Ausbeute: 2,7 g (12,6 mmol, 83 %)

5. trans-Bicyclo[4.3.0]nonan (58)

20,0 g Raney-Nickel und 2,7 g (12,6 mmol) Thioketal 57 wurden in 90 ml Ethanol suspendiert und 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Danach filtrierte man das Nickel ab, wusch es zweimal mit Ethanol und destillierte das Filtrat über eine 50-cm-Füllkörperkolonne. Aus dem Rückstand wurde das Produkt mittels präparativer Gaschromatographie isoliert.

Ausbeute: 0,4 g (3,2 mmol, 25 %)

Reinheit PGC-5: 98,8 %

$[\alpha]_D^{21} = -0,86^{\circ}$ (unverdünnt)

C_9H_{16} (124,22) ber. C 87,04 H 12,96

gef. C 86,78 H 12,90

IR (Film, cm^{-1}): ν = 2958-2860 (ss, CH_2, CH)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 0,96 (7 H, m, axiale Protonen), 1,65 (9 H, m, äquatoriale Protonen)

Massenspektrum: m/e = 124 (33, M^+), 96 (53, $M^+-C_2H_4$), 82 (49, $M^+-C_3H_6$), 67 (100, 82-CH_3), 55 (20, C_4H_7), 41 (36, C_3H_5)

VI. Katalytische Umsetzung von Heptadien-(1,6) (63)

1. Synthese von optisch aktivem 1-Methyl-2-methylidencyclopentan (70)

Ansatz:	38,9 g (404 mmol) Heptadien-(1,6)
Katalysator:	551,3 mg (2 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 302,1 mg (2,0 mmol) TFMSS; 712,2 mg (2,2 mmol) DMMP
Lösungsmittel:	CH_2Cl_2
Reaktionszeit:	10 h
Reaktionstemperatur:	$-10^{\circ}C$
Verluste:	1,7 g nicht destillierbarer Rückstand
Umsatz:	36,4 g (378 mmol) Heptadien-(1,6)

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

Heptadien-(1,6)	6,6 %
trans-Heptadien-(1,5)	14,0 %
cis-Heptadien-(1,5)	17,1 %
trans,trans-Heptadien-(2,5)	5,2 %
1-Methyl-2-methylidencyclopentan	33,9 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	3,2 %

1-Methyl-2-methylidencyclopentan (70)

Ausbeute: 12,6 g (131 mmol, 35 %)

Reinheit PGC-5: 98,1 %

UZ = 65

$d = 0{,}812\ g/cm^3$

$n_D^{20} = 1{,}4216$

$[\alpha]_D^{22} = -11{,}1^{\circ}$ (unverdünnt)

P = 16,9 %

C_7H_{12} (96,17) ber. C 87,42 H 12,58

gef. C 87,44 H 12,49

IR (Film, cm^{-1}): ν = 3085 (m, $C=CH_2$), 2955-2865 (ss, CH_3, CH_2), 1660 (,, C=C)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,04 (3 H, d, CH_3), 1,60 (4 H, m, H an C-3 und C-4), 2,30 (3 H, m, H an C-2 und C-5), 4,71 (1 H, m, Z-Methylen-Proton), 4,79 (1 H, m, E-Methylen-Proton)

Massenspektrum: m/e = 96 (25, M^+), 81 (100, M^+-CH_3), 67 (24, $M^+-C_2H_5$), 39 (32, C_3H_3), 27 (17, C_2H_3)

2. 2-Methylcyclopentanon (71)

In eine Lösung von 1,8 g (19 mmol) (-)-70 und 2,4 g (19 mmol) Tetracyanethylen in 30 ml Essigsäuremethylester leitete man bei -78°C bis zur Blaufärbung Ozon ein. Anschließend entfernte man den Ozonüberschuß durch Einleiten von Argon bei Raumtemperatur, kondensierte alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ab und reinigte den Rückstand nach Abdestillieren des Lösungsmittels präparativ gaschromatographisch.

Ausbeute: 1,2 g (12 mmol, 63 %)

Reinheit PGC-5: 99,4 %

d = 0,821

$[\alpha]_D^{23}$ = -18,7° (unverdünnt)

$C_6H_{10}O$ (98,15) ber. C 73,43 H 10,27 O 16,30

gef. C 72,79 H 10,14

IR (Film, cm^{-1}): ν = 2952-2876 (ss, CH_2, CH_3), 1745 (ss, C=O)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,05 (3 H, d, CH_3), 2,1 (7 H, m, H an C-2, C-3, C-4 und C-5)

Massenspektrum: m/e = 98 (44, M^+), 83 (11, M^+-CH_3), 69 (70, $M^+-C_2H_5$), 55 (38, $M^+-C_3H_7$), 42 (100, 70-CO), 27 (21, 42-CH_3)

3. Olefinierung von 2-Methylcyclopentanon (71)

In eine Suspension von 2,5 g (9,0 mmol) Triphenylmethylenphosphoran in 25 ml Ether wurden 0,8 g (8,0 mmol) (-)-71 langsam zugetropft und 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach kondensierte man alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ab, engte das Kondensat auf wenige Milliliter ein und reinigte den Rückstand präparativ gaschromatographisch nach.

Ausbeute: 0,5 g (5,0 mmol, 62 %)

Reinheit PGC-3: 98,6 %

$[\alpha]_D^{21} = -11,3^o$ (unverdünnt)

VII. Katalytische Umsetzung von meso-3,4-Dimethylhexadien-(1,5) (76)

1. Synthese von optisch aktivem cis-1,2-Dimethyl-3-methyliden-cyclopentan (79)

Ansatz:	10,4 g (94 mmol) meso-3,4-DMHD-(1,5)
Katalysator:	276,1 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 151,2 mg (1,0 mmol) TFMSS; 356,8 mg (1,1 mmol) DMMP
Lösungsmittel:	CH_2Cl_2
Reaktionszeit:	10 h
Reaktionstemperatur:	-10^oC
Verluste:	0,9 g nicht destillierbarer Rückstand
Umsatz:	8,5 g (77 mmol) meso-3,4-DMHD-(1,5)

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-6):

meso-3,4-Dimethylhexadien-(1,5)	19,6 %
cis-1,2-Dimethyl-3-methylidencyclopentan	57,2 %
Dimere und nicht charakterisierbare Verbindungen	23,2 %

cis-1,2-Dimethyl-3-methylidencyclopentan (79)

Ausbeute: 5,4 g (49 mmol, 64 %)

Reinheit PGC-6: 98,2 %

UZ = 49

d = 0,896

n_D^{20} = 1,4442

$[\alpha]_D^{21}$ = -4,8° (unverdünnt)

P = 14,5 %

C_8H_{14} (110,20) ber. C 87,20 H 12,80

gef. C 87,27 H 12,59

IR (Film, cm^{-1}): ν = 3085 (s, $C=CH_2$), 2960-2840 (ss, CH_2, CH_3), 1655 (s, C=C), 890 (ss, $C=CH_2$-Deformationsschwingung)

CD (c = 0,0428 $mol \cdot l^{-1}$, n-Hexan): $\lambda_{max.}$ ($[\theta]_{max.}$) = 296 ($-4,16 \cdot 10^3$), 302 ($-5,42 \cdot 10^3$), 316 ($-5,50 \cdot 10^3$)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 0,76 (3 H, d, CH_3 an C-1), 0,91 (3 H, d, CH_3 an C-2), 1,50 (2 H, m, H an C-5), 2,03 (1 H, m, H an C-1), 2,30 (3 H, m, H an C-2 und C-4), 4,73 (1 H, m, Z-Methyliden-Proton), 4,79 (1 H, m, E-Methyliden-Proton)

Massenspektrum: m/e = 110 (28, M^+), 95 (100, M^+-CH_3), 81 (40, $M^+-C_2H_5$), 67 (49, $M^+-C_3H_7$), 55 (19, C_4H_7), 41 (50, C_3H_5), 29 (12, C_2H_5), 27 (33, C_2H_3)

2. cis-2,3-Dimethylcyclopentanon (80)

4,2 g (37,4 mmol) (-)-79 und 4,8 g (37,5 mmol) Tetracyanethylen wurden in 20 ml Essigsäuremethylester gelöst und bei -78°C bis zur Blaufärbung der Lösung ozonolysiert. Anschließend trieb man das überschüssige Ozon bei Raumtemperatur durch Einleiten von Argon aus und kondensierte alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum ab. Dann wurde das Lösungsmittel über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand präparativ gaschromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 2,8 g (25 mmol, 67 %)

Reinheit PGC-5: 97,8 %

d^{20} = 0,916 g/cm^3

$[\alpha]_D^{21}$ = -7,4° (unverdünnt)

$C_7H_{12}O$ (112,17) ber. C 74,96 H 10,78 O 14,26

gef. C 74,87 H 10,72

IR (Film, cm^{-1}): ν = 2964-2880 (ss, CH_3, CH_2), 1738 (ss, C=O)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 0,87 (3 H, d, CH_3 an C-3), 0,94 (3 H, d, CH_3 an C-2), 2,1 (6 H, m, H an C-2, C-3, C-4, C-5)

Massenspektrum: m/e = 112 (38, M^+), 84 (15, M^+-CO), 83 (38, C_5H_7O), 70 (33, M^+-Keten), 56 (100, C_4H_8), 55 (88, 83-CO), 42 (22, C_3H_6), 41 (81, C_3H_5)

3. trans-2,3-Dimethylcyclopentan-1-on (81)

Eine Lösung von 1,6 g (14 mmol) (-)-80 in 10 ml einer 5 molaren ethanolischen Kaliumhydroxid-Lösung wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend verdünnte man die Mischung mit 30 ml Wasser und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit jeweils 15 ml Ether. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand konnte das reine Keton durch präparative Gaschromatographie isoliert werden.

Ausbeute: 0,9 g (8 mmol, 57 %)

Reinheit PGC-5: 99,8 %

d^{20} = 0,898 g/cm^3

$[\alpha]_{578}^{23} = +12,5^{o}$ (unverdünnt)

$C_7H_{12}O$ (112,17) ber. C 74,96 H 10,78 O 14,26

gef. C 74,83 H 10,78

IR (Film, cm^{-1}): ν = 2966-2878 (ss, CH_3, CH_2), 1740 (ss, C=O)

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 1,02 (3 H, d, CH_3 an C-3), 1,11 (3 H, d, CH_3 an C-2), 1,55 (3 H, m, H an C-3 und C-4), 2,15 (3 H, m, H an C-2 und C-5)

Massenspektrum: m/e = 112 (40, M^+), 84 (17, M^+-CO), 83 (40, C_5H_7O), 70 (36, M^+-Keten), 56 (100, C_4H_8), 55 (93, C_3H_3O), 42 (26, C_3H_6), 41 (83, C_3H_5)

VIII. Katalytische Umsetzung von Cyclooctadien-(1,5) (88)

1. Synthese von optisch aktivem cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (19)

Ansatz:	40,1 g (371 mmol) Cyclooctadien-(1,5)
Katalysator:	276,1 mg (1,0 mmol) $(COD)_2Ni(0)$; 151,6 mg (1,0 mmol) TFMSS; 357,2 mg (1,1 mmol) DMMP
Lösungsmittel:	CH_2Cl_2
Reaktionszeit:	10 h
Reaktionstemperatur:	$-10^{o}C$
Verluste:	2,1 g nicht destillierbarer Rückstand
Umsatz:	14,1 g (130 mmol) Cyclooctadien-(1,5)

Zusammensetzung des Katalysegemisches (GC-1):

Cyclooctadien-(1,5)	68,5 %
Cyclooctadien-(1,3)	0,3 %
Cyclooctadien-(1,4)	0,7 %
cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2)	29,7 %
nicht charakterisierbare Verbindungen	0,8 %

cis-Bicyclo[3.3.0]octen-(2) (19)

Ausbeute: 11,3 g (104 mmol, 80 %)

Reinheit PGC-7: 99,9 %

UZ = 104

$d = 0{,}878\ g/cm^3$

$n_D^{20} = 1{,}4751$

$[\alpha]_D^{23} = -14{,}7^o$

P = 13,1 %

2. trans-Dichloro{η^2-bicyclo[3.3.0]octen-(2)}-[(S)-(+)-phenylethylamin]platin(II) (94), (95)

1,25 g (3,0 mmol) des Platinkomplexes 92 und 0,34 g (3,1 mmol) (-)-19 wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend engte man das Gemisch auf wenige Milliliter ein, filtrierte den Rückstand über Kieselgel (Säule: 20 cm lang, Ø 1,5 cm; Laufmittel: Methylenchlorid), engte das Filtrat völlig ein und entfernte das restliche Lösungsmittel im Hochvakuum. Es verblieb ein orangefarbenes lichtempfindliches Öl.

Ausbeute: 1,30 g (2,5 mmol, 83 %)

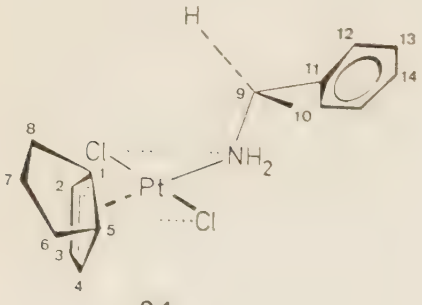
$C_{18}H_{23}NCl_2Pt$ (519,39)

ber. C 41,63 H 4,46 N 2,70 Cl 13,65 Pt 37,56

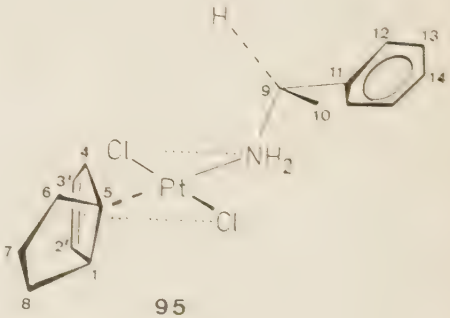
gef. C 41,54 H 4,39 N 2,78 Cl 13,41 Pt 37,42

IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3235 und 3190 (ss, NH_2), 2975 (s, CH_2, CH_3), 1570 (s, Aryl-H), 1520 (m, evtl. C=C)

^{13}C-NMR (25,2 MHz, CD_2Cl_2, ppm): δ = 22,5 (q, J_{PtC} = 13,4; J_{CH} = 170, C-10), 25,5 (d, J_{CH} = 130, C-7), 33,4 (t, J_{Pt} = 39,1; J_{CH} = 131, C-8), 36,6 (t, J_{CH} = 131, C-6), 42,2 (t, J_{PtC} = 18,3; J_{CH} = 138, C-4), 43,3 (d, J_{CH} = 140, C-5), 51,1 (d, J_{PtC} = 15,7; J_{CH} = 142, C-1), 55,9 (d, J_{PtC} = 11,6; J_{CH} = 145, C-9), 99,7 und 99,9 (d, J_{Pt} = 153; J_{CH} = 170, C-3' und C-3), 103,3 und 103,4 (d, J_{PtC} = 156; J_{CH} = 170, C-2 und C-2'), 126,8 (d, C-12), 128,7 (d, C-14), 129,2 (d, C-13), 142,0 (s, C-11)



94



95

3. a-Chloro-b-[η^2-bicyclo[3.3.0]octen-(2)]-c,d[(R)-(-)-N,N-dimethyl-phenylglycinato-O,N]platin(II) (96), (97)

Eine Lösung von 1,08 g (2,5 mmol) 93 in 5 ml Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur mit 0,31 g (2,9 mmol) Bicyclo 3.3.0 - octen-(2) (19) umgesetzt und über Nacht stehengelassen. Anschliessend zog man das Lösungsmittel ab und trocknete den Rückstand im Hochvakuum (Ausbeute: 1,24 g, 24 mmol, 96 %). 100 mg des diastereomeren Gemisches wurden dann in 0,3 ml Methylenchlorid gelöst und mittels HPLC aufgetrennt. Man erhielt zwei Fraktionen, die im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingeengt wurden. Nach Aufnahme der Rückstände in jeweils 1 ml n-Propanol kristallisierte das Produkt der zuerst eluierten Fraktion erst nach 4 Tagen in Form schwach gelber Nadelbüsche, während das Produkt der zweiten Fraktion bereits nach wenigen Minuten nadelförmig auszukristallisieren begann. Der weiteren Charakterisierung wurde das Diastereomere der zweiten Fraktion unterworfen.

Ausbeute: 38 mg (0,07 mmol)

Zers.-Punkt: 178°C

$C_{18}H_{24}ClNO_2Pt$ (516,94)

ber. C 41,82 H 4,67 Cl 6,85 N 2,71 Pt 37,74

gef. C 41,87 H 4,74 Cl 6,25 N 2,86 Pt 37,77

Literaturverzeichnis

1) J.B. Hendrickson, The Molecules of Nature, W.H. Benjamin, Inc., New York, 1965

2) J.D. Morrison u. H.S. Mosher, Asymmetric Organic Reactions, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971;
D. Valentine u. J.W. Scott, Syntheses, 329 (1978)

3) Y. Izumi u. A. Tai, Stereo-Differentiating Reactions, Academic Press, Inc., New York, 1977

4) H. Kagan, Stereochemistry, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977

5) J.B. Jones u. J.F. Beck, Applications of Biochemical Systems in Organic Synthesis, Teil 1, Wiley, New York, 1976

6) D. Seebach u. H.-O. Kalinowski, Nachr. Chem. Techn. 24 (17) 415 (1976)

7) E.L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1966

8) V. Prelog u. M. Wilhelm, Helv. Chim. Acta 37, 1634 (1954);
H. Pracejus, Fortsch. Chem. Forsch. 8, 493 (1967);
B. Bogdanović, Angew. Chem. 85, 1013 (1973);
P. Pino u. G. Consiglio, Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Plenum Press, New York,

9) M.L. Bender u. L.J. Brubacher, Catalysis and Enzyme Action, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1973

10) G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957)

11) U. Birkenstock, H. Bönnemann, B. Bogdanović, D. Walter u. G. Wilke, Adv. Chem. Ser. 70, 250 (1968)

12) G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966)

13) B. Bogdanović u. G. Wilke, World Petrol. Congr. Proc., 7th, 5, 351 (1967)

14) B. Bogdanović u. G. Wilke, Brennst.-Chem. 49, 323 (1968)

15) B. Bogdanović, B. Henc, H.G. Karmann, B. Meister, H.G. Nüssel, D. Walter u. G. Wilke, Ind. Eng. Chem. 62, Nr. 12, 34 (1970)

16) G. Wilke, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, persönliche Mitteilung

17) G. Wilke u. H. Pauling, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht

18) B. Henc, Dissertation, Bochum 1971

19) B. Meister, Dissertation, Bochum 1971

20) A. Lösler, Dissertation, Bochum 1973

21) B. Bogdanović, Adv. Organomet. Chem. 17, 105 (1979)

22) B. Bogdanović u. N. Hoffman, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht

23) V. Caplar, G. Comisso u. V. Sunjic, Syntheses, 85 (1981)

24) D.J. Peterson, J. Organometal. Chem. 8, 199 (1967)

25) H.H. Karsch u. H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 32b, 762 (1977)

26) Spektrensammlung der massenspektroskopischen Abteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

27) C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 1981

28) B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966)

29) G. Wilke, Studiengesellschaft Kohle m.b.H., U.S. Patent 3 468 921 (1969)

30) C.A. Tolman, Inorg. Chem. 11, 3128 (1972)

31) C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 92, 4217 (1970); C.A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. 94, 2994 (1972)

32) Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, 1970

33) E.G. Hoffmann, Z. analyt. Chem. 120, 177 (1959)

34) H.G. Nüssel, Dissertation, Bochum 1970

35) K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 81, 534 (1969)

36) J. Kluth, Dissertation, Essen 1980

37) D. Walter, Dissertation, Aachen 1965

38) K. Ziegler u. H.G. Gellert, Angew. Chem. 68, 729 (1956)

39) H.G. Karmann, Dissertation, Bochum 1970

40) H. Rapoport u. J.J. Plattner, J. Am. Chem. Soc. 93, 1259 (1971)

41) R. Criegée u. P. Günther, Chem. Ber. 96, 1546 (1963)

42) F. Ciardelli u. P. Salvadori, Fundamental Aspects and Recent Developments in Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism, 1. Aufl., Heyden, London, 1973

43) D. Varech, C. Ouannes u. J. Jacques, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1662

44) W. Moffit, R.B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne u. C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 83, 4013 (1961)

45) G. Wilke und J. Neuffer, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht

46) C. Krüger u. B.L. Barnett, J. Organometal. Chem. 77, 407 (1974)

47) J. Falbe u. U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineraladditive, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978

48) P.D. Ritchie, Asymmetric Syntheses and Asymmetric Induction, Oxford, 1934

49) D.Y. Curtin, Record of Chem. Progress 15, 113 (1954)

50) H. Eyring, J. Chem. Phys. 3, 107 (1935)

51) L.P. Hammet, Physikalische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1973

52) H. Brandes, Dissertation, Bochum 1979

53) P.S. Hallmann, B.R. Mc Garvey u. G. Wilkinson, J. CHem. Soc. (A), 3143 (1968)

54) W. Strohmeier u. W. Rehder-Stirnweiss, Z. Naturforschg. 25b, 549 (1970)

55) J.E. Galle, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht

56) P. Sartori, Universität Duisburg, Privatmitteilung

57) W. Hückel, M. Sachs, J. Yantschulewitsch u. F. Nerdel, Liebigs Ann. CHem. 518, 155 (1935)

58) W. Hückel u. J. Sowa, Chem. Ber. 74, 57 (1941)

59) D.E. Applequist u. N.D. Werner, J. Org. Chem. 28, 48 (1963)

60) P.W. Bourn u. W. Klyne, J. Chem. Soc. 2044 (1963)

61) J.J. Partridge, N.K. Chadha u. M.R. Uskoví, J. Am. Chem. Soc. 95, 7171 (1973)

62) P.I. Lentz u. M.G. Rossmann, Chem. Comm. 1969, 1268

63) A.C. Cope, C.R. Ganellin, H.W. Johnson, T.V. Van Auken u. H.J.S. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 84, 3191 (1962)

64) M. Goldman, Z. Kustanovich, A. Tisubee u. E. Gil-Av, Vth International Symposium on Liquid Chromatography, Avignon 1981

65) C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, 1981

66) W.H. Glaze u. Ch.M. Selman, J. Org. Chem. 33, 1987 (1968)

67) Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. I/2, S. 321-384, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959

68) R.L. Schupp u. R. Mecke, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 52, 59 (1948)

69) M. Raban u. K. Mislow, Top. Stereochem. 2, 199 (1967)

70) D. Varech, C. Ouannes u. J. Jacques, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 1662

71) W. Eisenbach u. G. Wilke, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, unveröffentlicht

72) A.V. Grosse u. J.M. Mavity, J. org. Chem. 5, 106 (1940)

73) K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 589, 111 (1954)

74) M. Meiner u. C. Vogel, Inorg. Chem. 1, 564 (1962)

75) G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)

76) J.G. Smith u. G.F. Wright, J. org. Chem. 17, 1116 (1952)

77) J.M. Ohrt u. R. Parasarathy, Acta Cryst. (Suppl.) 1969, 198

78) Autorenkollektiv, Organikum, VEB-Verlag, Berlin, 1973

79) P.W. Feit, J. Med. Chem. 7, 14 (1964)

80) A.J. Birch, Ann. Reps. Chem. Soc. 47, 190 (1950)

81) A.K. Mecbeth u. J.S. Shamon, J. Chem. Soc. 1952, 2852

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Jan Gajowski
Geburtsdatum:	8. 12. 1954
Geburtsort:	Beuthen (Oberschlesien)
Eltern:	Max und Elisabeth Gajowski, geb. Zgoda
Familienstand:	ledig

Bildungsweg

1961 - 1968	Volksschule Beuthen (Oberschlesien)
1968 - 1971	Chemisches Technikum Gleiwitz (Oberschlesien)
1971 - 1974	Hermann-Böse-Gymnasium Bremen
1974 (WS)	Aufnahme des Studiums der Chemie und Wirtschaftswissenschaften an der Universität Münster
1976 (WS)	Diplom-Volkswirt-Vorexamen
1977 (SS)	Diplom-Chemiker-Vorexamen
1978 (SS)	Diplom-Chemiker-Hauptexamen
1978 - 1979	Diplomarbeit, Leitung: Prof. B. Franck und Prof. F. Umland
1979 - 1981	Dissertation, Leitung: Prof. G. Wilke